

ANNÉE 1928

THÈSES

N° 4

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE CAEN

EN VUE DE L'OBTENTION DU TITRE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE CAEN

PAR

M. Georges, Jean-Baptiste CHAMAGNE

Docteur en pharmacie
Lauréat de l'Académie de Médecine

1^{re} THÈSE. — Le Problème de l'Iode.

Contribution à l'étude de nouvelles méthodes industrielles
d'extraction de l'iode des algues marines.

**2^e THÈSE. — Action des rayons ultra-violetts sur les ma-
tières alimentaires et sur les médicaments.**

soutenues le 20 Novembre 1928

MM. CHAUVENET, *Président*

MEYER { *Examinateurs*
DUBOIS }

ÉDITIONS

DE LA REVUE DE PATHOLOGIE COMPARÉE ET D'HYGIÈNE GÉNÉRALE

55, avenue Kléber, PARIS (16^e)

—
1928

ANNÉE 1928

THÈSES

N° 4

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE CAEN

EN VUE DE L'OBTENTION DU TITRE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE CAEN

PAR

M. Georges, Jean-Baptiste CHAMAGNE

Docteur en pharmacie

Lauréat de l'Académie de Médecine

1^{re} THÈSE. — Le Problème de l'Iode.

Contribution à l'étude de nouvelles méthodes industrielles
d'extraction de l'iode des algues marines.

**2^e THÈSE. — Action des rayons ultra-violetts sur les ma-
tières alimentaires et sur les médicaments.**

soutenues le 20 Novembre 1928

MM. CHAUVENET, Président.

MEYER {
DUBOIS { *Examineurs*

ÉDITIONS

DE LA REVUE DE PATHOLOGIE COMPARÉE ET D'HYGIÈNE GÉNÉRALE

55, avenue Kléber, PARIS (16^e)

—
1928

UNIVERSITÉ DE CAEN

FACULTÉ DES SCIENCES

DOYEN :

MM.

BLANC ( , I. ).

ASSEESSEUR :

BIGOT ( I. ). Correspondant de l'Institut.

PROFESSEURS HONORAIRES :

LOUISE ( I.  O. ).

MAURAIN ( , I. ), professeur à l'Université de Paris.

RIQUIER ( , I. ).

PROFESSEURS :

BIGOT ( , I. ), Géologie et Paléontologie, correspondant de l'Institut.

ZORETTI (I. ), Mécanique.

BLANC ( , I. ), Physique et Minéralogie.

MERCIER ( , I. ), Zoologie et Physiologie animale.

VIGUIER (A. ), Botanique.

CHAUVENET (I. ), Chimie.

JANET (A. ), Calcul différentiel et intégral.

AUDIGÉ ( , I.  ), Zoologie.

BOUYGUES (I.  O. ), Botanique.

MEYER, Chimie.

DUBOIS, Physique

SECRETAIRE .

ADDE (I. ).



A

M. ED. CHAUVENET

Professeur à la Faculté des Sciences de Caen
Directeur de l'Institut de Chimie

Hommage de profonde
reconnaissance.

A MESSIEURS LES PROFESSEURS

de la Faculté des Sciences

de l'Université de Caen

Respectueux hommages.

MEIS ET AMICIS

Les travaux de recherches et d'analyses concernant cette thèse ont été poursuivis au cours de l'année 1917, à la Faculté des Sciences de Besançon, grâce à l'amabilité de Monsieur le Professeur CHAUVENET qui a bien voulu nous accueillir dans son Laboratoire, pendant notre séjour dans cette ville, comme pharmacien militaire.

Nous sommes heureux de lui adresser ici nos plus sincères remerciements pour son bienveillant appui et ses précieux conseils, qui nous ont permis de mener à bien ce travail, dans des circonstances souvent difficiles.

PREMIÈRE THÈSE

Le Problème de l'Iode

Contribution à l'étude
de nouvelles méthodes industrielles
d'extraction de l'iode des algues marines.

Préliminaires

L'iode a joué au cours de la guerre un rôle considérable tant au point de vue thérapeutique que chimique.

En Août 1914, le Service de Santé en possédait à peine cinq cents kilogrammes en réserve, les ambulances du front en étaient presque toutes dépourvues et c'est en raison de cette grave imprévoyance que la gangrène gazeuse fit tant de ravages parmi les blessés, après la première bataille de la Marne.

L'industrie de l'iode à laquelle on n'a jamais apporté en France toute l'attention qu'elle mérite,

est centralisée sur les côtes de Bretagne dans des usines primitives, dépourvues de véritables moyens techniques, et qui se livent à un véritable gaspillage de cette précieuse substance. Aussi, malgré les ressources algologiques pour ainsi dire illimitées de nos côtes, n'ont-elles jamais pu assurer, par leurs propres moyens, une production correspondant aux besoins toujours croissant de l'industrie et de la thérapeutique.

Alors que la consommation française d'avant-guerre était d'environ soixante tonnes, la production atteignait à peine trente cinq tonnes pour l'ensemble des usines.

La différence nous venait du Chili et du Japon par Londres.

En 1917, la production française était tombée à vingt-cinq tonnes. C'est que, dès le début des hostilités, l'Inscription Maritime avait levé en masse tous les marins encore en âge de porter les armes. Il ne restait donc plus, pour assurer la matière première aux usines, qu'une main-d'œuvre insuffisante et inexpérimentée d'enfants, de femmes et de vieillards. Aussi dûmes-nous, au cours de la guerre, importer jusqu'à trois cents tonnes d'iode en un an, sans trop de difficultés, heureusement, grâce à la liberté des mers.

Mais si une nouvelle guerre venait à éclater et si la liberté des mers nous était ravie, comment nous procurerions-nous les quantités indispensa-

bles de ce précieux corps chimique que notre industrie côtière est incapable de produire.

La réponse à cette angoissante question nous est donnée par le Lieutenant-Colonel Reboul dans une remarquable étude, parue dans le Temps du 3 janvier 1923, au cours de laquelle l'auteur donne l'impression d'une rare compétence technique.

« Si la guerre venait à éclater à nouveau, écrit-il, et que nous ne fussions plus les maîtres de la mer, notre situation serait critique. Elle le serait d'autant plus que les besoins du temps de paix augmentent d'année en année, la plupart sont d'ordre pharmaceutique, mais à côté de cette consommation principale, l'iode est de plus en plus employé dans les laboratoires, en photographie et même à certains usages industriels sous forme de composés organiques de synthèse. La liste des produits iodés est longue, depuis la teinture d'iode, l'iodoforme et les iodures de potassium et de sodium, jusqu'à l'iodol, l'aristol, jusqu'aux éthers de l'acide iodhydrique et aux dérivés iodés des corps gras.

A ces besoins toujours croissants du temps de paix, viendraient s'ajouter en cas de guerre, ceux nécessités par nos fabrications militaires. L'iode entre en effet dans la structure d'un certain nombre de gaz asphyxiants ou toxiques, iodure de benzyle, iodacétate d'éthyle, etc... Il entre aussi dans les réactions conduisant à la fabrication de cer-

tains gaz, bien qu'il ne se retrouve pas dans la composition de ces derniers.

Dans une lutte prochaine, nous serons probablement amenés de par notre richesse en arsenic, à faire un large emploi des gaz à base d'arsenic, or, cette fabrication exige de l'iode.

Dès maintenant, il faut prévoir qu'en cas de nouvelle guerre, nous aurons besoin de tirer de l'étranger au moins deux cent cinquante tonnes d'iode par an. Comment nous les procurerons-nous ? L'Allemagne, quoique coupée de toute relation avec le Chili n'en a jamais manqué pendant toute la durée des hostilités, bien qu'elle en ait fait un très large emploi tant en médecine que dans la fabrication des gaz. Elle a pu le faire grâce à ses stocks. Hambourg était le gros entrepôt sur le continent, de l'iode. Ses docks, en 1914, en contenaient plusieurs centaines de tonnes. C'est sur cet approvisionnement que l'Allemagne a vécu. En novembre 1918, les docks d'Hambourg en contenaient encore cinquante barriques.

Les Allemands eurent recours à l'iode pour leurs fameux obus à croix bleue, qui contenaient des gaz à base d'arsenic non persistants, mais qu'ils pensaient devoir traverser nos masques. Ils en commencèrent la fabrication à Hoescht en Juillet 1917 et s'en servirent en masse contre les Anglais, dans leur grande attaque de Mars 1918. Dans les derniers mois de la guerre, ils fabri-

quaient jusqu'à 1 million d'obus par mois. Dans cette fabrication l'iode est, avec l'acide chlorhydrique, un produit indispensable car il permet la transformation de l'oxyde d'éthylarsine en éthyl-dichlorarsine.

Ces obus à croix bleue avaient une grosse efficacité. Les Allemands s'en servaient de préférence quand ils voulaient faire taire rapidement nos batteries. Ils tiraient également parti de leur action rapide en en faisant un large emploi dans leurs barrages fixes pour arrêter nos attaques d'infanterie.

Il est regrettable que les disponibilités de leurs docks d'Hambourg leur aient permis de réaliser cette fabrication. Le même fait pourra se renouveler demain. Hambourg redevient le gros entrepôt d'iode en Europe et d'ici deux ou trois ans ses magasins en renfermeront des quantités comparables à ses approvisionnements de 1913.

L'Allemagne est ainsi toujours sûre d'être ravitaillée en iode, sans avoir besoin de constituer des stocks.

Notre situation à nous serait très différente, nous en serions réduits à notre production indigène. Encourageons là par tous les moyens, et aussi, et cela est infiniment plus important, essayons de faire d'un de nos grands ports de l'Océan ou de la Méditerranée un des marchés mondiaux de l'iode. Pourquoi le Havre ou Marseille ne pourrait-il pas remplir le même rôle qu'Hambourg ? Cela ne sem-

ble pas impossible c'est une entente à réaliser. Ce n'est qu'ainsi que nous nous assurerons constamment les quantités d'iode dont nous pouvons avoir brusquement besoin d'un moment à l'autre».

Le problème de l'iode se pose donc en France comme s'est posé, au début de la guerre des gaz, le problème du chlore et du brôme.

Mais qu'a-t-on fait, depuis l'armistice, en vue de sa solution, rien ou presque rien.

Dans son remarquable ouvrage sur «La chimie et la Guerre» l'éminent chimiste *Moureu* ne consacre que quelques lignes à cette importante question. «La fabrication des gaz asphyxiants, écrit-il, supposait donc, à la base de grandes disponibilités en chlore liquide ou gazeux, et en brôme, celle des corps iodés n'était pas susceptible de prendre un grand développement en raison de la rareté et du prix excessif de l'iode».

L'iode est cependant moins rare que le brôme, il existe partout dans la nature. C'est un élément indispensable à la vie de tous les êtres organisés. On le trouve particulièrement à l'état de combinaison saline dans toutes les algues marines et il se concentre dans les cellules de certaines espèces qui abondent sur les côtes de Bretagne où elles forment de véritables prairies couvrant des milliers d'hectares du sous-sol marin.

Cette réserve inépuisable d'iode, sans cesse renouvelée, ne demande pour être mise en valeur,

qu'une méthode rationnelle d'exploitation et une technique plus appropriée que les procédés primitifs, actuellement employés, pour l'extraction de ce précieux métalloïde.

Au cours de ce travail, nous exposerons les recherches que nous avons entreprises dès 1911, recherches conduites jusqu'à la réalisation industrielle d'une méthode de récupération de l'iode des plantes marines susceptible d'assurer à la France une indépendance complète vis-à-vis des producteurs étrangers.

Après un historique de la question, nous exposerons l'état actuel de l'Industrie de l'iode dans le monde, les méthodes chimiques de récupération, les méthodes électrolytiques, méthodes de l'avenir, quand nous serons parvenus à asservir à nos besoins la prodigieuse énergie latente des marées.

Nous indiquerons ensuite les procédés usuels d'analyse et de contrôle de la matière première, algues, salins de varechs, etc....

Un exposé des procédés industriels qui découlent de nos recherches clôturera ce travail.

PREMIER CHAPITRE

L'iode dans la nature

L'iode est très répandu dans la nature. On le rencontre dans les trois Règnes, mais généralement en faible quantité et à l'état de combinaison. Toutefois il aurait été signalé à l'état libre dans une eau minérale de Woodhall Spa par *Vanklin*.

Il existe combiné à l'argent, au Mexique, et sous forme d'iodobromite (chloriodo-bromure d'argent $2 \text{ Ag Cl } 2 \text{ Ag Br Ag I}$), en Espagne, au Chili, dans l'Arizona sous forme de chloriodure de mercure et d'argent.

On l'a signalé également dans les nitrates, sel gemme, schistes bitumeux, charbons de terre, et dans les phosphorites.

Quand on traite certains phosphorites et en particulier ceux du Lot pour les transformer en superphosphates, il se dégage des vapeurs d'iode, qu'on recueillait autrefois aux usines Michelet et Thibaut à la Villette et aux usines Kuhlmann à Lille

En 1874, on obtenait par ce moyen, à la Villette, douze Kgs d'iode par jour.

Les usines de superphosphates du Petit Quevilly récupéraient encore dernièrement une certaine quantité d'iode par ce procédé.

Leuchs a signalé la présence de l'iode à l'état d'iodure de fer dans les poussières des hauts-fourneaux de Lorraine. *Grest*, ingénieur aux usines d'Esch, a calculé que cent tonnes de fonte, pouvaient donner ainsi deux kilogs d'iodure.

On a signalé également sa présence dans les fumerolles de Vulcano (Vésuve).

Mais c'est surtout à l'état d'iodure alcalino-terreux et d'iodure de magnésium qu'il est le plus répandu dans la nature. On le rencontre à cet état dans l'eau des mers, des lacs salés, dans certaines eaux minérales, chez les végétaux marins et terrestres.

La présence de l'iode dans l'eau des mers a été pendant longtemps contestée.

Ce sont les travaux de *A. Gautier* qui ont élucidé cette question. Il résulte de ses recherches que l'iode existe dans l'eau des mers sous trois formes :

L'iode minéral dissous, l'iode organique dissous, l'iode organisé en suspension, qui sont répartis en couches inégales suivant les profondeurs.

La quantité d'iode contenue dans l'eau des mers est sensiblement la même pour toutes.

D'après A. *Gautier*, l'eau de la Méditerranée en renfermerait 2 milligr. 25 par litre alors que l'eau de l'Océan en renfermerait 2 mill. 24

En Europe et au Japon on extrait l'iode des cendres de végétaux marins. Au Chili et au Pérou, on le retire des eaux-mères de la fabrication du salpêtre.

Historique et Etat actuel de l'industrie de l'iode dans le Monde

L'iode a été décelé, pour la première fois, dans les algues marines, en 1812, par *Courtois*, salpêtrier à Paris.

Ce dernier utilisait, pour les besoins de son industrie les sôudes provenant de la combustion en fosse des végétaux marins. Il avait depuis longtemps remarqué que les récipients de cuivre employés dans le traitement des lessives obtenues de ces salins, se corrodèrent rapidement sans raison apparente.

Au cours de patientes recherches que lui avait suggéré cette observation, il réussit à capter de belles vapeurs violettes qui se condensaient sur une paroi froide en lamelles brillantes analogues à la galène ou à l'ardoise.

Courtois qui consacrait tout son temps à la direction de son usine confia à son collaborateur et

ami, *Clément*, le soin de faire connaître sa découverte à l'Académie des Sciences.

Ce dernier le fit de façon magistrale au cours de la séance de l'Institut du 29 novembre 1812, en même temps qu'il annonça que *Gay-Lussac* allait lui-même poursuivre l'étude de ce nouveau corps.

C'est ce chimiste, en effet, qui signala le premier la nature simple de l'iode et ses analogies avec le chlore. Il exposa ses recherches dans un remarquable mémoire demeuré classique, paru dans les *Annales de Chimie* de 1814.

L'illustre chimiste Anglais *Davy* qui traversait le territoire français pour se rendre en Italie, grâce à une autorisation spéciale de l'Empereur, avait reçu d'*Ampère* lui-même une petite quantité de la précieuse substance, il prolongea son séjour à Paris pour en poursuivre l'étude.

Gay Lussac donna à ce nouveau corps le nom d'iode du mot grec iodès = violet, en raison des vapeurs violettes qu'il émet lorsqu'on le chauffe.

Parmi les chimistes qui, à cette époque, ont apporté une contribution importante à l'étude chimique et physique de l'iode, il convient de citer : *Ampère*, *Chaptal*, *Gauthier de Claubry* et *Colin* (on doit à ces deux savants la découverte de l'iode d'amidon), *Vauquelin* et *Frémy*, ce dernier pharmacien à Versailles.

Pendant quelques années, les emplois de l'iode ne dépassèrent guère les limites des laboratoires, et ce n'est qu'en 1820 qu'un médecin de Genève, *Cohendet*, en étudia les applications thérapeutiques avec la collaboration du jeune chimiste *Dumas*, qui, à dix neuf ans dirigeait déjà, avec une rare compétence le laboratoire de la pharmacie *Le Royer* de Genève.

Cohendet signala le premier l'action remarquable de l'iode sur le goître.

Sur les conseils de *Dumas*, il employait l'iode, soit sous forme de teinture alcoolique, d'iodure de potassium, ou même de solutions iodo-iodurée.

L'iode venait ainsi de faire une brillante entrée dans la thérapeutique, et il devait y acquérir une importance de plus en plus considérable.

Quelques années plus tard, en 1831, *Daguerre*, étudiant avec son collaborateur *Niepce*, l'action de la lumière sur une lame d'argent préalablement exposée aux vapeurs d'iode dans une pièce obscure, découvrait les premiers principes d'un art nouveau, la photographie, qui allait bientôt révolutionner le monde.

L'industrie de l'iode s'est constituée en France entre 1825 et 1830. Dès 1825, en effet, *Tissier* en avait jeté les bases à Cherbourg. En 1829, il fonda avec son associé *Guilhem*, au Conquet, près de Brest, l'usine qui fonctionne encore aujourd'hui.

En 1835, *Delaunay* et *Villedieu* fondaient à

leur tour la société des usines de Cherbourg et de Tournlaville, avec la collaboration technique de *Couturier* inventeur d'un procédé d'extraction simultanée de l'iode et du brôme des lessives de cendres de plantes marines, procédé qui est toujours à la base de cette importante industrie.

Les usines de Cherbourg et de Tournlaville utilisaient 3000 tonnes de soude de varech et produisaient annuellement 3.500 à 4.000 kilos d'iode, quelques centaines de kilos de brôme alors sans utilisation, du chlorure de sodium, du chlorure de potassium et du sulfate de potasse.

Dans le but de favoriser cette industrie naissante et qui semblait offrir de larges perspectives d'avenir, la Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale créa, sur l'initiative de *Peligot*, un prix destiné à récompenser une découverte permettant une plus large utilisation de l'iode, la consommation française atteignant à peine, à cette époque, 5.000 kilos.

Un pharmacien d'Amiens, *Bor*, répondit seul à cet appel et présenta à la Société un mémoire dans lequel il préconisait l'emploi des iodures de plomb et de mercure dans la teinture et l'impression des étoffes, en raison de leurs vives couleurs, mais le peu de solidité des teintes obtenues et surtout leur prix de revient, en rendaient l'utilisation impossible. Le mémoire de *Bor* ne fut pas pris en considération et la récompense ne fut pas décernée.

En 1873, sept usines pour la production de l'iode fonctionnaient sur les côtes de la Manche et de l'Océan, elles étaient situées à Cherbourg, Granville, Portsall, Montsarrac, Quatrevents, Le Conquet, Pont-l'Abbé. Elles traitaient globalement 24.000 tonnes de salins de varechs et leur production totale se décomposait ainsi : 60.000 kilos d'iode et iodures divers, 2.500 kilos de brôme et de bromures, 2.380 tonnes de chlorure de sodium, 1.200 tonnes de chlorure de potassium, 540 tonnes de sulfate de potasse, 1.200 tonnes de nitrate de potasse.

L'Industrie de l'iode avait pris en Angleterre et en Ecosse le même développement qu'en France, et vers 1875 la production anglaise correspondait sensiblement à la production française, 65 tonnes, dont 35 étaient produites par la seule usine Paterson de Glasgow.

Cette Industrie locale procura pendant de nombreuses années de beaux bénéfices à ses propriétaires. En France, elle assurait l'existence à une dizaine de milliers de personnes occupées à la récolte du goémon et à la fabrication de la soude.

Mais l'apparition sur le marché des sels de potasse des salins de betteraves, et un peu plus tard, des potasses et du brôme des sels de déblai (abraumsalz) des mines de Stassfurt, amena un affaissement subit des prix de ces sous-produits de l'industrie de l'iode.

Le chlorure de potassium tomba de 60 frs à 15 frs les 100 kilos, le brôme passa de 60 frs le kilo. à 5 frs. La plupart des usines bretonnes, mal outillées, manquant de technique furent sérieusement atteintes.

Un coup plus rude devait cependant leur être porté quelques années plus tard par l'exploitation régulière de l'iode des nitrates naturels du Chili.

La présence de ce métalloïde dans les caliches du Chili avait été signalée par *Lambert* dès 1842. Mais c'est *Jacquelin*, préparateur de *Dumas* à l'Ecole Centrale, qui, en 1855, attira l'attention des industriels sur cette importante source d'iode.

Cependant, ce n'est qu'en 1869 que l'iode chilien fit son apparition sur les marchés d'Europe, par un premier envoi de 3.000 kgs provenant de la société nitratière l'Alianza de Tarapaca qui l'avait extrait des eaux mères de la fabrication du nitrate par un procédé dû au chimiste français *Thiercelin*.

Ce n'est en réalité qu'en 1875 que l'iode chilien vint concurrencer régulièrement l'iode anglais et français. Au cours de cette même année, le Chilien exporta 35 tonnes, la production anglaise et française tomba de ce fait à moins de 5 tonnes par an.

Depuis cette époque le Chili est devenu le plus grand producteur d'iode du monde.

Voici quelques-uns des chiffres de la production chilienne depuis 1875 :

1875.....	36.000 kilos
-----------	--------------

1879	77.000	»
1890	420.000	»
1891	425.000	»
1892	514.000	»
1893	596.000	»
1894	334.000	»
1895	152.000	»
1896	221.000	»
1900	590.000	»
1904	460.000	»
1911	438.000	»
1914	488.952	»
1915	708.758	»
1916	1.323.134	»

Avant la guerre, le prix de revient de l'iode au Chili variait entre 4 fr.50 et 5 fr.15 le kilo. En y ajoutant les droits de sortie et les frais de transport, le prix de revient sur le marché de Londres ne dépassait pas 9 fr. 65. Comme le prix de vente était à cette époque de 40 frs le kg, on peut se rendre compte du bénéfice énorme prélevé sur les consommateurs par les intermédiaires. En 1914, par exemple, ce bénéfice a dépassé huit millions.

Jusqu'à ces dernières années cependant, l'industrie des nitrates du Chili n'avait pas fait de grands progrès et son développement technique était demeuré stationnaire.

L'union des industriels nitratiers qui n'avait d'autre but que celui de maintenir le prix du nitrate

aussi haut que possible, avait entravé l'étude de nouveaux procédés. Le prix de vente étant alors très élevé, les industriels n'avaient aucune raison de modifier une technique qui leur paraissait suffisante.

Quand la concurrence des nitrates synthétiques préparés tant en Norvège qu'en Allemagne par les procédés de l'arc électrique (*Byrkeland* et *Eyde*) se fit menaçante pour le Chili, cette entente prit fin, le prix du nitrate tomba et la lutte s'engagea très vive pour produire à un prix aussi bas que possible.

Ce fut d'abord l'application des moyens mécaniques à la plupart des opérations, dans le but de réduire la main-d'œuvre devenue de plus en plus exigeante. Générateurs de vapeur, électricité, maintenance mécanique, utilisation des huiles de pétrole pour le chauffage des générateurs, tous ces perfectionnements furent successivement introduits dans les « *Officinas* » restaurés.

Ce furent ensuite des modifications à la technique de production du nitrate qui constituèrent la deuxième et dernière phase de cette évolution.

Ces perfectionnements ont eu surtout pour but d'améliorer les conditions d'évaporation des solutions de nitrate par l'emploi d'appareils spéciaux, et aussi la récupération de l'iode.

L'extraction du nitrate se fait par un lessivage

méthodique du minerai dans des batteries de *Shanks*, mais en raison des conditions défavorables d'évaporation, il n'avait pas été possible, jusqu'alors de pousser les lavages assez à fond et les résidus de fabrication ou « ripios » extraits par la partie inférieure des bacs de dissolution, retenaient toujours une quantité de nitrate allant jusqu'à 8 % de leur poids. C'est de ce côté que se dirigèrent les efforts des ingénieurs.

Pour l'évaporation des lessives faibles provenant du lavage à fond du caliche, on eut alors recours à des appareils perfectionnés d'évaporation par la vapeur. Ces appareils étaient à marche intermittente, pendant l'opération il se déposait des quantités importantes de sels et des vapeurs d'iode, provenant de la décomposition des iodates, entraînées par la vapeur secondaire, mettaient rapidement le matériel hors d'usage.

Profitant de l'expérience acquise au cours de ces essais infructueux, les Ingénieurs *Grillo* et *Perrani* élaborèrent le nouveau procédé de traitement des caliches qui est employé aujourd'hui dans presque toutes les usines.

La dissolution du caliche a lieu à une température plus basse, à environ 80°. Les lessives faibles provenant des derniers lavages du minerai sont évaporées et concentrées au maximum dans des appareils à simple effet chauffés à la vapeur produite par des chaudières à basse pression. La va-

peur secondaire est débarrassée des vapeurs d'iode, qui sont condensées dans des appareils spéciaux, et sert à chauffer par simple barbotage les bacs de dissolution. L'eau de lavage est donc totalement récupérée et rentre dans le cycle de fabrication. (1)

C'est d'ailleurs, grâce à ces nouveaux procédés que les nitratiens chiliens ont pu tripler leur production pendant la guerre et assurer les besoins des alliés.

Les ports d'embarquement de l'iode au Chili sont Pinagua, Iquique, Tocopilla, Antofagasta, Taltal.

Avant la guerre, l'Allemagne était la plus forte importatrice d'iode. Voici d'après *Matignon* un tableau de ses importations :

1905.....	377.000 kilogs
1906.....	297.000 »
1908.....	194.000 »
1909.....	369.000 »
1910.....	362.000 »
1911.....	302.900

L'iode importé en 1911 se répartissait ainsi suivant son origine :

Chili.....	235.000 kilogs
Pérou.	22.000 »

(1) L'industrie du nitrate de soude au Chili. Prof. Belisario Diaz Ossa de Santiago. Congrès International de Chimie Appliquée Washington et New-York 1912.

Norvège.....	14.800	»
Japon.....	7.600	»

Le Chili se procurait en Allemagne l'iode nécessaire à sa propre consommation, et c'est de Hambourg que partaient les cargaisons d'iode destinés à ce pays.

La production de l'iode au Pérou n'est pas très importante. Par contre cette industrie a pris une grande extension en Norvège, en Suède et surtout au Japon. Toujours d'après *Matignon*, indépendamment de l'iode consommé chez lui, le Japon a exporté depuis 1902 les quantités suivantes :

1902.....	1.800 kilogs	
1903.....	16.000	»
1904.....	30.000	»
1905.....	50.000	»

L'Industrie de l'Iode au Japon

Jusqu'à la fin du siècle dernier, l'industrie de l'iode au Japon était, pour ainsi dire sans importance, mais depuis une vingtaine d'années elle est l'objet de recherches de la part du bureau des pêcheries et des produits de la marine. Des expériences ont été faites et d'autres sont encore en cours sur différents points de la côte, sous la surveillance du gouvernement, pour rechercher un moyen d'extraction pratique, rationnel et économique, de

ce précieux métalloïde. Le résultat de ces recherches accroîtra considérablement la production de ce corps chimique, qui atteint déjà comme on l'a vu plus haut des proportions importantes.

Les usines d'iode se trouvent à Hokkaido, dans les préfectures de Chiba Miye, Schizuota et Kanagawa.

L'iode existe en plus ou moins grande quantité dans les algues des côtes japonaises, celles qui en renferment la plus grande proportion sont les espèces qui sont d'une couleur brune ou verte et qui noircissent en séchant.

Les algues ordinairement employées au Japon pour l'extraction de l'iode sont :

Kombu (*Laminariacées*).

Kajime (*Ecklonia Cava*) qu'on rencontre principalement sur la côte Sud-Est du Japon et qui atteint une longueur de quatre à cinq pieds.

Arame (*Ecklonia bicyclis*) qui croît à profusion tout autour de l'Empire et atteint une longueur de deux pieds.

Houdawara (*Sargassum Horneri*) Yatsumatamoku (*Sargassum patens*) qui croissent sur les rochers battus par la mer.

Ces trois dernières variétés sont également employées comme engrais dans les rizières.

Les quantités d'iode contenues dans les algues varient suivant les espèces, l'âge et la saison.

Les analyses suivantes proviennent d'un rap-

port sur la deuxième exposition des produits de la marine.

<i>Algues</i>	<i>Iode contenu pour ‰</i>
Waste Kombu	0.14388
Kajimé (tiges)	0.14831
« « (feuilles)	0.00177
Arame	0.00028
Nagahijiki (cystophyllum)	0.00506

Les chiffres suivants se rapportent à l'analyse de différentes sortes de Kombu (Laminariacées) pêchées à Hokkaido.

<i>Algues</i> <i>séchées à l'air</i>	<i>Pourcentage</i> <i>d'eau</i>	<i>Pourcentage</i> <i>d'iode</i>
Mitsuishi Kombu (Laminaria Angustata)	22.666	0.180
Naga Kombu (Lam. longissima)	25.944	0.173
Ma Kombu (Lam. Japonica)	22.968	0.106
Rijiri Kombu	23.986	0.188
Hosome-Kombu (Lam. religiosa)	22.754	0.127
Nekoashi-Kombu (Arthrotamnus bifidus)	24.443	0.223

Le tableau suivant est le résultat de l'analyse du Kajimé (Ecklonia Cava) faite pendant les douze

mois d'une année à Hatu province de Hava, par la station gouvernementale de recherches.

Pourcentage d'iode

	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet
dans les tiges	0.092	0.167	0.061	0.067	0.147	0.255	0.216
« «frondes	0.081	0.167	0.063	0.060	0.076	0.294	0.294
	Août	Sept.	Oct.	Nov.	Déc.		
	0.142	0.267	0.144	0.145	0.099		
	0.142	0.232	0.081	0.112	0.097		

En Mars et Avril les analyses ont été faites sur de jeunes plantes, en Mai sur des vieilles frondes et tiges.

Récolte du Goémon.— Le goémon est ramassé sur les rochers pendant l'été et séché à l'air sur le rivage. Le goémon venu épave est aussi utilisé, mais avec un rendement bien inférieur en iode.

Le goémon séché est, ou bien réduit en cendre, ou simplement carbonisé.

La combustion se fait loin des habitations à cause des fumées, on le couvre au cours de la combustion pour éviter qu'il ne brûle trop rapidement, quelquefois il est brûlé dans une fosse garnie de pierres ou d'argile, comme en Bretagne.

Si on emploie la carbonisation, les goémons sont introduits dans un four spécial, sans tirage, l'expérience a démontré que cette méthode donne de bien meilleurs résultats. Dans la combustion en plein air, on perd en effet beaucoup d'iode.

Les cendres et les charbons sont alors lixiviés, et l'iode est extrait de la saumure finale par la méthode de *Wollastone*, utilisée également dans les usines anglaises et dont la description est faite au chapitre suivant.

Beaucoup de procédés malhonnêtes sont employés par les pêcheurs dans la vente des cendres auxquelles ils mélangent du sable, du gravier et de la terre, et, comme en Bretagne l'achat de ces cendres ne se fait que sur analyse.

Extraction de l'iode dans les Indes Néerlandaises

Dès 1894 on a signalé la présence de quantités importantes d'iode sous forme d'iodure dans les eaux thermales provenant de nombreuses sources à Java, notamment à *Soeraboya*, *Samorang* et *Cheribou*.

Les principales usines sont installées à *Soeraboya*.

Ce sont :

l'Exploitation *Mij-Kesamben*

l'Exploitation *Mij-Malang*, les *Vereenigde Iodumfabriken*, les *Nederl-Indische Maatschappij Voor Chemische Producten*.

Les usines productrices d'iodure de potassium sont localisées à *Samarang*.

Les eaux iodurées sont recueillies dans de grands bassins cimentés où on les traite par l'acide sulfureux et le sulfate de cuivre. Quand l'iodure cuivreux est complètement déposé, on le recueille.

Les Indes Néerlandaises exportent l'iode à l'état d'iode libre, d'iodure de potassium et d'iodure cuivreux.

Néanmoins cette Industrie n'a pu jusqu'alors prendre une grande extension en raison du morcellement de la propriété à Java.

L'industrie de l'iode en Amérique.

Bien avant la guerre, l'Amérique, sur les instances du Département de l'Agriculture, s'était inquiétée de rechercher chez elle des sources de potasse nécessaire à sa consommation, potasse qu'elle avait retirée jusqu'alors des immenses gisements allemands de Stassfurt.

C'est alors qu'une exploitation méthodique des grandes algues du Pacifique fut tentée en Californie. Des usines installées à San-Diego, Santa-Barbara, séchaient et broyaient les laminaires géantes qu'elles livraient ainsi à l'Agriculture.

En 1916 les besoins de potasse créés par la guerre devinrent plus impérieux. Le ministère de l'Agriculture installa une usine à *Summerland* sur les bords du canal de *Santa-Barbara*, à proximité de la ligne du *Southern pacific railway*.

La récolte des algues se fait à l'aide de deux bateaux spéciaux munis d'appareils coupeurs travaillant à un mètre de profondeur. Les algues coupées sont saisies par un transporteur qui les déverse dans le bateau.

Ce dernier d'une jauge de cent tonnes environ est mù par deux hélices à la vitesse de sept nœuds, il peut récolter vingt cinq à cinquante tonnes d'algues à l'heure. Il est possible de faire deux chargements par jour et par bateau.

Les algues sont déchargées du bateau directement dans une trémie. Elles passent ensuite sous un couteau circulaire qui les débite en fragments de 0 m. 15 de long, ces fragments sont transportés par une courroie sans fin dans un réservoir de 300 tonnes environ qui dessert les sécheurs.

Ces appareils sont des cylindres d'acier de 15 mètres de long tournant sur eux-mêmes et parcourus, en sens inverse de la marche des algues par un courant d'air chaud.

Cet air chaud est produit dans un four en pièces réfractaires muni de deux brûleurs à huile.

L'air pénètre dans les sécheurs à 800° et en sort à 50°.

Les trois sécheurs sont en communication avec une chambre à poussière en béton et bois aboutissant à une cheminée de bois.

Carbonisation. — Les algues sont ensuite carbonisées dans quatre cornues verticales formées

d'un cylindre en réfractaire de 0 m. 30 de diamètre intérieur et d'une longueur de 5 à 6 mètres. Elles sont chauffées aux environs de 1000° par un four à air chaud, une température plus basse ne donne qu'un liquide aqueux, goudronneux et des gaz non combustibles. Le charbon obtenu s'extraît mal et ne convient pas pour faire une bonne substance filtrante. C'est pour cette raison que l'on doit chauffer à une température supérieure à 500°, les gaz combustibles qui se dégagent dans ces conditions sont utilisés pour le chauffage des cornues.

Les algues sèches provenant du troisième sécheur sont déversées dans la partie supérieure de la cornue au moyen d'un double entonnoir en forme d'Y dont une des branches sert à l'échappement des gaz de la distillation.

Le charbon tombe au fur et à mesure de sa formation dans une sorte de trémie placée au bas de chaque cornue où il se refroidit. Après pulvérisation on l'envoie au lessivage.

Les gaz sont, à la sortie des cornues, dirigés dans des condenseurs spéciaux en tôle de fer munis de chicanes, on y obtient :

- 1° Un goudron composé d'huile et de créosote
- 2° Des eaux ammoniacales
- 3° Un gaz combustible

Une partie seulement de la récolte des algues est ainsi distillée, l'autre partie est incinérée dans des cylindres rotatifs d'acier garnis de pièces ré-

fractaires. On utilise la chaleur dégagée en faisant passer les gaz de la combustion à travers les trois cylindres sécheurs.

Lessivage. — Le lessivage se fait dans des cuves et des filtres-presses rotatifs on obtient d'une part un gâteau de charbon et une lessive renfermant tous les sels de potasse et de soude.

Ce gâteau de charbon débarrassé de l'insoluble par l'acide chlorydrique peut servir d'agent décolorant, son pouvoir décolorant dépend de la température qui doit être très élevée.

La lessive renferme surtout du chlorure de sodium et du chlorure de potassium dans la proportion de un du premier pour deux du second.

La séparation se fait en utilisant la différence de solubilité de ces sels. On évapore dans le vide jusqu'au point de saturation de chlorure de sodium qui se précipite. Quant au chlorure de potassium il cristallise dans les lessives refroidies.

Les sels obtenus sont débarrassés de saumure par centrifugation, et séchés dans un sécheur rotatif.

Les lessives résiduelles renferment la totalité de l'iode.

L'industrie de l'iode en Russie

Dès 1914, la Russie s'est préoccupée de rechercher les moyens de produire chez elle-même, tout ou partie de l'iode nécessaire à sa consommation

et qui lui venait jusqu'alors du Chili en passant par l'Allemagne.

Dans la Mer Noire, au milieu du triangle formé par Sébastopol, Odessa et les Bouches du Danube, on trouve à des profondeurs de trente à cinquante mètres, des champs d'une algue rouge qui contient une proportion d'iode considérable, la récolte de cette algue est des plus faciles et son utilisation pour la préparation du métalloïde est très avantageuse.

De même dans la mer d'Azov, une algue de l'espèce phyttophora est très abondante et très riche en iode.

Les cendres de cette algue accuseraient un pourcentage d'iode de 3.8 %. A certains endroits cette algue formerait de véritables massifs s'étendant à 70 milles marins en longueur sur 40 milles en largeur. Une première expédition eut lieu par des navires de guerre qui parcoururent une distance de 70 à 80 kilomètres rapportant une moisson considérable.

L'enlèvement de cette algue se fait à l'aide de filets spéciaux qui, d'un seul coup, en font monter de 600 à 1000 kilogs.

Des fours immenses avaient été construits par le Gouvernement impérial à Ekatérinoslaw où devait avoir lieu l'incinération méthodique de ces algues.

Tous ces projets furent anéantis par la révolution.

L'Industrie de l'Iode en France

En France huit usines sont actuellement en activité sur les côtes de l'Océan et de la Manche.

Elles sont situées à Audierne, Kerity, Loctudy, le Conquet, Lampaul-Plouarzel, Portsal, l'Aberwrach et Plouescat. Leur production annuelle est de 90 à 100 tonnes dont le 1/4 environ pour la seule usine de Plouescat. Cette usine créée par nous-même en 1919 travaille par nos méthodes. Un certain nombre de stations de carbonisations qui lui permettent de s'approvisionner en matière première dans un rayon dépassant cent kilomètres, sont installées sur la Côte.

Au cours de ces dernières années, le syndicat breton, qui groupait les usines de Bretagne a été dissout. Il s'est reconstitué sous la raison sociale de « Comptoir Industriel breton ». Il comprend les usines d'Audierne, Kerity, Loctudy, Portsal, l'Aberwrach et, depuis 1923, l'usine de Plouescat.

Les espèces d'algues les plus riches en iode sont aussi les plus abondantes sur nos côtes, ce sont les laminaires et plus particulièrement :

1° *Laminaria Cloustonii*

» *Flexicaulis*

» *Saccharina*

Les *Fucus*, moins riches en iode, ont surtout des emplois agricoles.

Fabrication du salin d'Algues marines — La

fabrication du salin d'algues marines appelée plus communément soude de varechs, se pratique depuis des temps immémoriaux. On en retirait autrefois la soude et la potasse utilisées dans la verrerie et dans la fabrication des savons. Cette industrie aurait d'ailleurs totalement disparu à la suite de la mise en pratique des procédés *Leblanc* si l'industrie de l'iode n'était venue lui apporter un regain de vigueur.

Voici comment opèrent, depuis des siècles, les riverains de la mer.

On pratique dans le sol des dunes des fosses rectangulaires, on en garnit le fond et les côtés de pierres plates et on les divise en 3 ou 4 compartiments à l'aide de gros galets plats.

Ces fosses mesurent de 2 m. à 2 m. 50 de long ; 0 m. 75 de largeur et 0 m. 40 à 0 m. 50 de profondeur.

L'incinération se fait en enflammant une première couche de goémons bien secs, puis dès que la flamme apparaît on en ajoute de nouvelles quantités de manière à éviter une température trop élevée qui occasionnerait la perte par volatilisation d'une partie importante des composés alcalins. La masse des cendres entre en fusion et lorsque la totalité des algues est brûlée, les goémoniers, appelés aussi « soudiers » attaquent la masse pâteuse à l'aide de gros ringards de fer, ils la brassent énergiquement, la « piffonnent », selon l'expression

même du pays, pour la rendre plus homogène, et le plus souvent aussi pour y mélanger des matières telles que du sable ou des cailloux qui en augmentent frauduleusement le poids.

La masse est ensuite abandonnée au refroidissement jusqu'au lendemain.

On extrait alors de chacun des cloisonnements du four des blocs de soude de couleur gris noir et pouvant peser jusqu'à 50 kilogrammes.

Composition du salin d'algues marines. —

Le salin ou soude de varechs renferme de 50 à 70 % de sels solubles. La teneur moyenne en iode des meilleurs produits ne dépasse pas 9 ‰.

Le tableau suivant dû à *Gol fier-Bessayre* établi sur des résultats d'un grand nombre d'analyses effectuées sur des soudes de laminaires des côtes de France, montre que les divers éléments solubles varient dans de grandes proportions :

Matières solubles varient de	20,5 à 76,8 %
Sulfate de potassium varie de	2,4 à 43,6 %
Chlorure de potassium varie de	0,4 à 35 %
Iodure	» » 0 à 0,036 ‰
Chlorure de sodium	» » 9,6 à 69,9 %
Carbonate de soude	» » 0 à 16,7 %
Sulfate de soude	» » 0 à 35,5 %

Les matières insolubles ou charrées sont utilisées en agriculture au voisinage des usines productrices. C'est un amendement qui n'est pas sans

valeur, il renferme comme élément fertilisant 10 % environ de sels de chaux, 1,5 à 2 % de potasse et du sulfure de calcium.

Le tableau suivant donne les résultats d'un certain nombre d'analyses effectuées par *Hendrick* sur des algues de la Côte N. E. de l'Ecosse (*L. Cloustonii* et *Flexicaulis*). Il est extrait de l'excellent ouvrage de *Sauvageau* :

	<i>L. Cloustonii</i>		<i>L. Flexicaulis</i>	
	Stipe	Lame	Stipe	Lame
<i>Algue fraîche</i>				
Eau.....	82,90	75,00	83,22	78,54
Matière organique.....	10,99	19,69	11,04	16,74
Cendres solubles dans l'eau	4,80	4,06	4,71	3,74
Cendres insolubles dans l'eau solubles dans Hcl dilué.....	1,21	1,06	0,96	0,93
Silice.....	0,10	0,19	0,07	0,15
Azote.....	0,22	0,29	0,17	0,21
Dans les cendres solubles.				
Potasse.....	1,83	1,17	1,93	0,94
Soude.....	0,90	0,96	0,82	1,08
Anhydride sulfurique.....	0,48	0,74	0,30	0,50
Total des halogènes en chlore.....	1,75	1,36	1,82	1,36
Iode.....	0,094	0,084	0,061	0,064
<i>Algue sèche</i>				
Matière organique.....	64,25	77,99	65,27	77,53
Cendres solubles dans eau.	28,08	16,92	28,64	17,91
Cendres insolubles, mais solubles dans Hcl dilué.	7,08	4,33	5,72	4,37
Matière siliceuse.....	0,59	0,76	0,37	0,19
Azote.....	1,28	1,19	0,98	1,05

Dans les cendres solubles :

Potasse.....	10,66	5,19	11,85	4,54
Soude.....	5,32	4,06	4,98	5,09
Anhydride sulfurique.....	2,81	3,00	1,78	2,35
Total des halogènes en				
chlore.....	10,27	5,88	11,13	6,56
Iode.....	0,552	0,329	0,355	0,304

Pourcentage dans les cendres.

Potasse K ² O	29,89	23,34	33,73	19,90
Iode	1,548	1,697	1,045	1,364

Traitement des salins d'algues marins.— Les blocs de soude sont grossièrement concassés dans des broyeurs ou à la main, à l'aide de massettes de cantonniers, comme cela se pratique encore dans les anciennes usines de la côte, puis on les soumet à un lessivage méthodique pour en extraire les sels. Dans les installations modernes cette opération se fait dans des batteries de *Shanks* qui réunissent les avantages en apparence incompatibles d'une disposition horizontale des cuves de lessivage, avec l'écoulement par descente du liquide lixiviateur à travers chacune d'elles.

Pour arriver à ce résultat, *Shanks* mit en pratique le fait que les solutions deviennent plus denses, à mesure qu'elles sont plus chargées et plus concentrées et qu'une colonne d'une solution faible d'une certaine hauteur est contrebalancée par une colonne plus courte d'une solution plus dense.

D'après ce principe, dans une série de cuves disposées horizontalement au travers desquelles

on fait couler de l'eau qui dissout la matière soluble et devient ainsi de plus en plus dense, le niveau de l'eau diminuera d'une cuve à l'autre. depuis la première où coule l'eau pure, jusqu'à la dernière d'où s'écoule la lessive saturée. Ainsi, quoique les cuves soient sur un plan horizontal, les niveaux des liquides qui les traversent représenteront cependant un plan incliné.

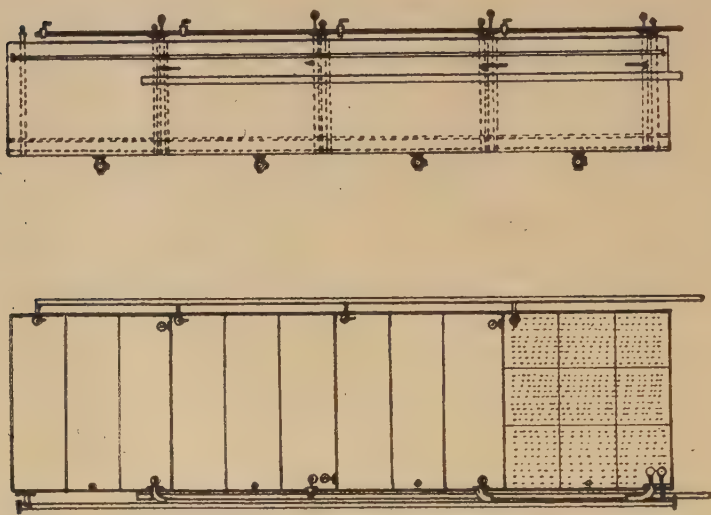


FIG. 1. — Batterie de cuves de lixiviation
vues en coupe et en plan.

Pour permettre de transférer à deux cuves de la même série le point le plus élevé, ce qui est indispensable pour la marche continue du système on a relié les cuves par une tuyauterie sans commencement ni fin, fournissant à l'eau un passage

ininterrompu, l'eau de lessivage parcourant ainsi un cycle fermé. L'opérateur peut donc ainsi, par un système de robinets ou de bouchons judicieusement répartis, choisir deux cuves contigües pour en faire la cuve de tête et la cuve de queue, la lessive parcourant naturellement l'ensemble des cuves intermédiaires par les tuyauteries qui les font communiquer les unes avec les autres.

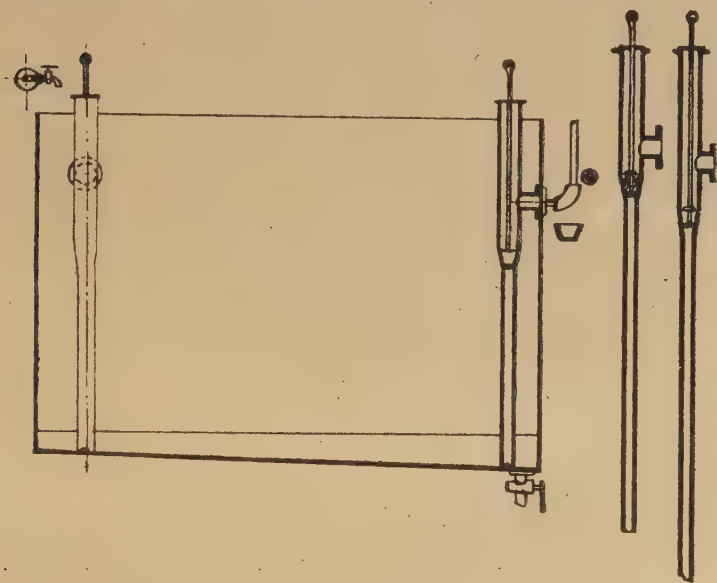


FIG. 2. — Cuve de lixiviation vue en plan, montrant la disposition des siphons.

Lorsque la charge de la cuve de tête qui reçoit l'eau pure est complètement épuisée, on l'isole du système, et on prend comme cuve de tête la cuve suivante, on la laisse égoutter et on évacue les

charrées, on la remplit de nouvelles sodes et à l'aide du système de robinets ou de bouchons dont il a été parlé, on la transforme en cuve de queue. Après avoir été au point le plus élevé de la déclivité, cette cuve passe subitement au point le plus bas.

Une charge après l'autre étant épuisée, chaque cuve est à son tour vidée et remplie, de cette manière chacune d'elles occupe successivement le point le plus élevé et le point le plus bas.

Ces cuves assemblées en séries de huit ou de dix sont en tôle, elles sont pourvues de doubles fonds perforés qui supportent la soude à épuiser. On règle la vitesse d'arrivée d'eau pure sur la cuve de tête, de manière à obtenir une lessive d'une densité d'environ 1,3. La lessive à saturation s'écoule de la cuve de queue dans un réservoir d'où elle est pompée dans des bassins de décantation.

Les lessives faibles provenant du drainage d'une cuve épuisée sont recueillies et renvoyées à la place d'eau pure sur la cuve de tête.

Ce procédé permet l'épuisement total des sodes avec un minimum d'eau, de main-d'œuvre et de temps, de plus la soude étant constamment immergée et immobile reste suspendue hydrostatiquement et ne se transforme pas en boue imperméable, elle se laisse au contraire de mieux en mieux pénétrer par l'eau de lixiviation au fur à mesure que cette opération avance.

La rapidité et la continuité du lessivage empêche l'action du sulfure du calcium sur le carbonate de soude, par conséquent les lessives sont moins sulfurées et moins caustiques, d'où une économie notable d'acide sulfurique au cours des traitements ultérieurs. La concentration à saturation des lessives entraîne également une notable économie de combustible.

Les lessives qui s'écoulent de la cuve de queue marquent 27 à 30 B^e, elles sont, comme nous l'avons vu, envoyées dans des bassins de dépôt où elles se clarifient.

Certaines usines procèdent encore au lessivage des soudes en deux temps.

L'opération est conduite de façon à produire des solutions séparées de chlorure et de sulfate dont chacune est destinée à des traitements différents.

On fait d'abord un lessivage méthodique avec les lessives très faibles des opérations précédentes, et on recueille une lessive marquant entre 15° et 18°. Cette eau renferme la majeure partie des iodures et des bromures, les chlorures, le carbonate de soude et un peu de sulfate, ce sont les eaux à muriates. Ensuite on lave à l'eau pure qui dissout les sulfates.

On obtient ainsi une seconde lessive qui ne dépasse jamais 8°. Ce sont les eaux à sulfate.

Cette lessive est concentrée jusqu'à 28° ou 30° B^e dans des chaudières de fer ou de fonte chauffées à

feu nu. Au cours de cette concentration il se dépose des cristaux de sulfate de potasse, à partir de 30° le chlorure de sodium commence à cristalliser, on envoie alors les lessives dans des cristallisoirs où elles abandonnent par refroidissement un mélange de sulfate de soude et de sulfate de potasse.

Les eaux à muriates sont à leur tour concentrées à 35° B° dans les mêmes conditions que les précédentes ; elles abandonnent une grande quantité de chlorure de sodium au cours de cette opération, on les envoie alors dans des cristallisoirs où se dépose du chlorure de potassium. Les eaux mères sont reprises et évaporées à nouveau jusqu'à 45° B°. Tous les sels obtenus sont lavés pour les débarrasser le plus possible des iodures.

L'évaporation de la lessive obtenue dans des batteries de *Shanks* se fait de la même façon, mais cette lessive est à un maximum de concentration à froid. Sa concentration ultérieure exige donc une quantité moindre de combustible.

Dans certaines usines de la côte bretonne, la concentration de ces lessives se fait encore à feu nu dans des chaudières doubles dites à « bateau ». L'utilisation du combustible y est des plus mauvaises. Malgré toutes les précautions prises il est à peu près impossible d'éviter les coups de feu et les débordements qui entraînent d'importantes pertes de lessive.

Un ouvrier enlève constamment, à l'aide d'une

pelle spéciale, les sels qui se déposent au fur et à mesure de la concentration, mais les vapeurs dégagées au cours de cette évaporation incommode gravement le personnel employé à ce travail.

Les eaux mères provenant de la concentration des lessives renferment en outre des iodures et des bromures, des cyanures, sulfures, polysulfures, sulfites, hyposulfites, provenant de la réduction des sulfates au cours de la calcination en fosses. Ces derniers corps empêcheraient la précipitation ultérieure de l'iode, en s'oxydant à ses dépens, il est donc indispensable de les détruire préalablement. Pour ce faire, on ajoute à la lessive de l'acide sulfurique qui les transforme en sulfates ; il se dégage de l'hydrogène sulfuré et de l'acide sulfureux en même temps que du soufre se dépose. On chasse ces deux gaz par ébullition. Il est donc prudent de ne pas ajouter une trop forte quantité d'acide pour éviter une perte importante d'iode sous forme d'acide iodhydrique.

Ce traitement se fait dans des cuves ouvertes, quelquefois elles sont munies, comme dans les usines anglaises, d'un couvercle surmonté d'une tuyauterie de grès qui conduit les gaz dans une bonne cheminée d'appel.

La lessive est ensuite décantée pour en séparer le dépôt de soufre.

EXTRACTION DE L'IODE

I. Méthodes chimiques

Procédé dit de Wollastone. — Ce procédé est surtout employé dans les usines anglaises et japonaises.

L'iode est séparé des lessives désulfurées par l'action du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique.



La lessive est introduite dans une chaudière en fonte de grande capacité avec de l'acide sulfurique de densité 1,7 et du bioxyde de manganèse. Cette chaudière mesure environ 1m.65 de diamètre et pèse 1500 kilos. Elle est munie d'un couvercle bombé, en plomb renforcé intérieurement par une carcasse de fer plombé, et scellée au ciment.

On a pratiqué dans ce couvercle une ouverture circulaire de 0m.50 de diamètre, recouverte d'une plaque de céramique percée de trois ouvertures, l'une, de petit diamètre, fermée par un bouchon de grès rodé, sert à l'introduction progressive de bioxyde de manganèse, les deux autres portent des tubulures destinées à conduire les vapeurs d'iode à deux rangées d'autres ou aludelles de grès où elle se condensent. Ces tubulures sont en plomb, on y a ménagé une petite ouverture munie d'un bouchon

permettant de voir en fin d'opération s'il se dégage encore des vapeurs d'iode.

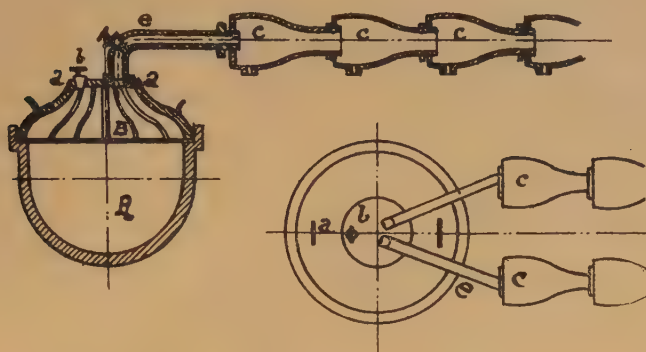


FIG. 3. — Appareil de Wollastone.

Les appareils de condensation sont en grès piriformes, de 0m35 de diamètre au renflement. Ils sont généralement au nombre de six, chacune de ces allonges s'ajuste dans le fond de la suivante. A la base de chaque renflement se trouve une petite tubulure destinée à faciliter l'écoulement de l'eau de condensation. Les joints sont faits à l'argile. Le fond de la dernière aludelle est bouché par une toile humide.

La chaudière repose sur un massif de maçonnerie, elle n'est chauffée que par le fond.

On y introduit les eaux-mères avec la quantité d'acide sulfurique jugée convenable par une expérience préalable, on lute soigneusement les joints et on ajoute par petites portions le bioxyde de manganèse après avoir amené la température de la lessive à 60°.

Quand on a introduit les 50 kilogs de manganèse qui constituent ordinairement la charge de la chaudière, on élève progressivement et lentement la température au voisinage de 100°.

Au bout de 10 heures environ, l'opération est terminée. On laisse refroidir jusqu'au lendemain, on vide la chaudière et on procède à une nouvelle opération.

Au bout de 15 jours les allonges renferment une couche d'iode cristallisé atteignant parfois 4 à 5 centimètres d'épaisseur.

Au bout de quatre mois d'usage, la chaudière a perdu la moitié de son poids, on doit la remplacer.

Procédé Courtois. — La méthode indiquée par Courtois est encore en usage dans la plupart des usines françaises.

L'iode est précipité des lessives par l'action du chlore gazeux selon l'équation :



La réaction se fait dans des touries de grès munies de tuyaux de plomb pour le passage du gaz chlore dont on prolonge l'action pendant plusieurs jours. Chaque tourie a une contenance de 100 à 150 litres. La lessive y est introduite après que sa densité a été ramenée à 25°. On brasse de temps en temps la masse par une ouverture spéciale. Il se

forme lentement un dépôt lourd et grenu d'iode que l'on recueille à l'aide de cuillères de bois.

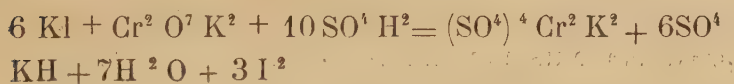
Ce procédé présente plusieurs inconvénients. Un excès de chlore tend en effet à produire du chlorure d'iode volatil d'où perte d'iode, de plus il y a à craindre le déplacement du brôme.

Pour remédier autant que possible à ces inconvénients, on ne pousse pas la réaction jusqu'au bout et on laisse dans la lessive une petite quantité d'iode non décomposé.

Le précipité d'iode est mis à égoutter puis il est lavé à l'eau pure et essoré sur des carreaux de plâtre, il est ensuite sublimé dans des coupelles de grès chauffées sur un bain de sable.

Procédé Luchs. — *Luchs* a proposé de substituer le bichromate de potasse ou de soude au bioxyde de manganèse.

Il traite les eaux mères des lessives par le bichromate de potasse pulvérisé et l'acide sulfurique. Tout l'iode se sépare aussitôt à l'état cristallin selon la réaction :



Procédé R. Wagner. — *R. Wagner* conseille de faire agir le perchlorure de fer sur les lessives à l'ébullition. La réaction a lieu suivant la formule :



Procédé Paraf et Wanklin. — Par ce procédé on extrait directement l'iode des algues sèches en les chauffant sur des plaques de plomb avec un mélange de soude et de potasse caustique.

Il se forme des acétates et des oxalates alcalins. On épuise par l'eau, on précipite l'acide oxalique par la chaux, et dans les eaux mères obtenues on précipite l'iode par un des moyens connus.

Procédé Vitali. — *Vitali* calcine les algues préalablement imprégnées d'une lessive de potasse, et chauffe les cendres au rouge avec du bichromate de potasse.



Procédé Sérullas et Duflos. — Ce procédé est basé sur l'insolubilité de l'iodure cuivreux.

On traite les eaux-mères par une partie de sulfate ferreux. *Duflos* remplace le sulfate ferreux par l'acide sulfureux comme agent de réduction du composé cuivrique.

On ajoute aux eaux-mères la quantité nécessaire de bisulfite de soude déterminée par un essai préalable, puis une quantité suffisante de solution de sulfate de cuivre acidifiée qui mettant en liberté l'acide sulfureux, précipite l'iodure cuivreux.

On extrait l'iode de cet iodure, en le chauffant avec du bioxyde de manganèse soit seul, soit en présence d'acide sulfurique, soit en le mettant en

suspension dans l'eau et en y faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré.

Procédé Pellieux et Mazé-Launay. — La désulfuration par les acides, malgré tous les soins apportés à cette opération, entraîne une perte d'iode, à l'état d'iodure de cyanogène, que l'on a estimée à 15 %.

Pour éviter cette perte, *Pellieux et Mazé-Launay* lessivent méthodiquement les cendres, évaporent les eaux mères et grillent le résidu, ils traitent par une petite quantité d'eau qui dissout surtout les iodures et les bromures, puis ils évaporent à nouveau et calcinent encore le résidu pendant 24 heures. Après ce temps, les sulfures et sulfites sont transformés en sulfates. On reprend par l'eau et on précipite l'iode par une des méthodes habituelles.

Depuis une vingtaine d'années, un certain nombre de brevets ont été pris en France, concernant l'industrie de l'iode.

Les uns visent l'amélioration du rendement en perfectionnant les conditions de combustion des algues, pour éviter les pertes dues à la trop grande chaleur des fours. Les autres visent l'extraction directe de l'iode des algues même sans recourir à une combustion préalable.

Procédé L. Boirault. — Dans ce procédé on évite la combustion des goémons en fosses et la formation d'un salin vitreux.

Les algues sont carbonisées sur les lieux mêmes de pêche et de séchage, non en meules, mais en cordons. Au cours de la carbonisation il est nécessaire de les soumettre à un brassage convenable pour éviter la trop grande température et la combustion du charbon, et par suite la formation des cendres en fusion. Le charbon obtenu est très poreux, il présente encore la forme et les contours de l'algue. Il ne craint pas la pluie comme la soude produite dans les fosses, il n'est pas hygroscopique et ne renferme pas de dérivés sulfurés. Son transport à l'usine n'offre pas de difficultés. On le soumet à un lavage méthodique dans une batterie de *Shanks-Humberstone*. On a mélangé au préalable une certaine quantité de sulfate de chaux qui précipite les carbonates et les oxalates. On réalise ainsi une économie notable d'acide au cours des opérations intérieures.

Les lessives claires obtenues sont neutralisées, et l'iode y est précipité par adjonction d'un mélange d'une partie de sulfate de cuivre pour deux parties de sulfate de fer ; il se forme dans ces conditions de l'iodure cuivreux.

On le sépare sur un filtre, on le lave soigneusement et on le décompose par l'acide sulfurique et de l'oxyde de fer dans des cornues en porcelaine. L'iode se dégage en même temps que se régénèrent le sulfate de cuivre et le sulfate de fer, qui sont utilisés pour une nouvelle opération.

On ne consomme dans ce procédé que de l'acide sulfurique et de l'oxyde de fer, matières de peu de valeur.

Les lessives privées d'iode sont absorbées par une certaine quantité de charbon résiduaire qui est très poreux et que l'on sèche à l'air sur des dallages cimentés et drainés, puis on les livre à l'agriculture, le restant du charbon aggloméré en briquettes peut-être utilisé comme combustible.

Procédé Laureau. — En recherchant de nouvelles sources d'iode, cet auteur s'est arrêté sur diverses matières non encore utilisées à cet égard. Le résultat de ses recherches lui ont prouvé qu'elles peuvent intéresser l'industrie chimique.

Ce procédé comporte l'application nouvelle de matières premières, diverses, telles que l'eau de certaines sources, de certaines mines, de l'industrie des salpêtres, des sels ammoniacaux les chlorures et tous sels quelconques de l'industrie chimique pouvant contenir des matières iodées, comme les astéries de mer, les débris de poissons de toutes sortes, comme également la tourbe ou terre noire marine.

Ce procédé n'a pas été industrialisé.

Procédé Roussel et Thevenin. — Procédé économique, d'après les auteurs, de traitement des goémones dans le but d'obtenir l'iode et les sous-produits chimiques ou fertilisants y contenus caractérisé en ce que :

Les goémons verts qui doivent être brûlés, sont séchés par la chaleur de ceux que l'on incinère, le four se prolongeant dans ce but par un chenal, dans lequel circulent et se condensent les produits de la combustion qui abandonnent leurs calories à des plaques métalliques de chauffage formant la partie supérieure dudit chenal. Les goémons verts étant déplacés sur ce séchoir, depuis l'orifice d'évacuation du chenal jusqu'au four où ils sont brûlés, absorbent la presque totalité des calories dégagées par la combustion.

Dans un deuxième brevet, les auteurs revendiquent :

1°) Le procédé de séchage des algues par des batteries de tuyaux lisses ou à ailettes, dans lesquels circulent les gaz chauds, provenant de la combustion des dits goémons.

2°) Le lessivage à chaud de la cendre obtenue en utilisant comme agent la vapeur d'eau fournie par un générateur tubulaire.

3°) Le déplacement et la précipitation de l'iode par l'acide sulfurique nitreux, et enfin :

4°) L'utilisation d'un hydrocarbure comme la vaseline ou les graisses pour recueillir l'iode libéré.

Nous n'insisterons pas sur le côté précaire de semblables revendications.

Quelques années auparavant, la Société française « La Norgine » avait fait breveter un procédé d'extraction de l'iode par l'huile de vaseline des

lessives obtenues par lavage à l'eau de chaux des algues marines fraîches.

Les chimistes les moins avertis savent cependant avec quelle facilité les graisses et les hydrocarbures forment avec l'iode des composés soit d'addition, soit de substitution si stables qu'il est nécessaire pour l'y déceler d'employer des moyens violents de destruction.

La fixation de l'iode dans la structure des hydrocarbures ou des graisses est en chimie pharmaceutique, un procédé de choix pour dissimuler l'iode et en faciliter l'application médicamenteuse (lipiodol, iodipin, etc...).

Procédé Gloess, Darrasse et Darrasse. — Ce procédé consiste dans le traitement des végétaux marins par un oxydant en milieu neutre ou acide pour en retirer l'iode et les sels minéraux, et ensuite par un oxydant en milieu alcalin pour en retirer la matière mucilagineuse.

On emploie une solution acide de peroxyde d'hydrogène ou de chlore, de laquelle on retire ensuite par les moyens connus l'iode et les sels minéraux.

Une modification à ce procédé consiste à traiter les plantes par un oxydant gazeux, et à chauffer en même temps pour obtenir à la fois la volatilisation et la séparation de l'iode.

Procédé de la Société Actienbolaget Fucus. — Ce procédé a pour but d'éviter la combustion des

algues et par suite les pertes d'iode par volatilisation. C'est une réédition du procédé proposé par *Stanford* il y a bientôt soixante ans.

Il est caractérisé en ce que le goémon est soumis à une distillation sèche dans une cornue ou alambic fermé. Les produits gazeux formés pendant la distillation sèche sont envoyés, à travers un réfrigérant et un appareil de condensation. On fait barboter dans une solution d'un sel métallique, comme par exemple un sel de cuivre, les composés volatils de l'iode et du brome provenant de la combustion.

Les plantes sont introduites dans la cornue de distillation qui est chauffée au rouge sombre, de manière à ce que son contenu subisse une distillation sèche et se trouve carbonisé.

Dans le réfrigérant et dans l'appareil de condensation se déposent un produit goudronneux, de l'acide formique, de l'acide acétique, et des substances ressemblant au phénol.

Les gaz non condensés sont envoyés à travers une solution de sulfate de cuivre. Le gaz restant qui est combustible peut être utilisé pour le chauffage de l'alambic.

Les charbons obtenus dans l'alambic sont épuisés méthodiquement avec de l'eau pour en extraire les sels et l'iode y contenus.

Nous ne sommes qu'imparfaitement renseignés sur la valeur de ce procédé, mais nous croyons ce-

pendant utile de signaler que *G. O. Bierne*, directeur de the British Chemical Cie, fit connaître à la Society of Chemical Industry dans sa séance du 19 avril 1916, quelques observations personnelles concernant les produits de la carbonisation des algues en vase clos.

« On a prétendu, a-t-il dit, que la distillation des algues pouvait fournir des huiles, légère et lourde, des alcools, de l'acide acétique, de l'ammoniaque, un gaz éclairant, mais tout ce qu'on réussit à obtenir fut une eau goudronneuse, mal odorante, sans emploi utile. On construisit des usines à Tiree, Nord vist et Clydebank pour y exploiter ce procédé de distillation dû à Stanford. On y dépensa 40.000 livres sterling et tout fut perdu.

Procédé Vincent.—*Vincent* a fait breveter un procédé qui consiste à traiter méthodiquement les algues fraîches ou sèches par une solution de sulfate d'alumine. Dans la lessive, il précipite l'iode par le sulfate de cuivre et l'acide sulfureux. Il récupère l'iodure cuivreux insoluble, en suspension, par centrifugation. Il est pratiquement impossible de recueillir par ce procédé les sels de potasse qui sont perdus.

Ce procédé ne semble pas avoir donné de résultats dans la pratique et la société « L'iode et ses dérivés » créée en vue de sa mise en valeur a dû revenir au traitement primitif des soudes de goémon.

Procédé Devillers.—Ce procédé indiqué récem-

ment par M. *Devillers*, pharmacien à Vincennes, n'est qu'une variante du précédent.

Devillers lessive les algues à l'aide d'un lait de chaux puis précipite l'iodé de cette lessive à l'aide de chlorure cuivreux, préparé extemporanément par un procédé spécial.

Il ajoute ensuite à la lessive une solution gélatineuse qu'il précipite par une décoction de quebracho. Le précipité formé entraîne l'iodure cuivreux en suspension. Ce procédé n'a pas, croyons-nous, donné dans la pratique, les résultats escomptés.

Procédé Oswald von Faber. — L'originalité de ce procédé réside dans l'absorption par le charbon, d'iode libre dissout ou en suspension dans l'eau. Il est applicable plus spécialement à l'extraction de l'iode des eaux minérales à faible teneur en iode.

Une liqueur quelconque contenant de l'iode est traitée par un des procédés connus, pour séparer l'iode de ses combinaisons. On ajoute ensuite de la poudre de charbon récemment calciné provenant du bois de Djati, le charbon absorbe la totalité de l'iode. On sèche le charbon après lavage et on obtient l'iode par chauffage au rouge et entraînement par un gaz inerte comme l'acide carbonique.

Procédé Girou, Cougny et Lefèvre. — Ce procédé est particulièrement caractérisé par :

1°/ Le lessivage méthodique des cendres d'algues par les eaux résiduelles d'une opération précédente, de façon à opérer en cycle fermé, sans rejet d'eau polluée, ni introduction d'eau pure à chaque nouvelle opération.

2°/ La précipitation de l'iode dans les eaux de lessivage, soit qu'elles proviennent des cendres d'algues ou du lessivage des algues elles-mêmes, ou d'un traitement quelconque des algues par un procédé quelconque, précipitation à l'état d'iodure métallique insoluble après désulfuration par un composé métallique, et traitement par la chaux ou la baryte.

Procédé M. Hollard. — Le présent procédé a l'avantage de ne pas laisser d'iode dans les lessives, une fois que celui-ci en a été précipité, alors que les procédés en usage laissent facilement jusqu'à 500 gr. d'iode par mètre cube de lessive.

Les cendres d'algues sont extraites par les procédés connus. Les iodures de la lessive sont alors transformés en acide iodique par addition d'oxydant et d'un excès d'acide fort. On ajoute ensuite du charbon de bois pulvérisé provenant par exemple de la carbonisation des algues à l'abri de l'air. Ce charbon réduit l'acide iodhydrique et l'absorbe en le faisant passer à l'état d'iode à l'intérieur de ses pores. Il ne s'agit pas, dans ce procédé, d'une absorption d'iode par le charbon, mais bien d'une

précipitation d'iode au sein des particules du charbon réducteur.

Le charbon iodifère lavé et filtré retient très énergiquement l'iode et ne le cède qu'incomplètement sous l'action de la chaleur ou d'un dissolvant. Pour récupérer tout l'iode, on imprègne le charbon iodifère de carbonate de soude et on le brûle à basse température, ses cendres retiennent l'iode à l'état d'iodure de sodium.

Récupération de l'iode dans l'industrie du salpêtre au Chili. — La récupération industrielle de l'iode dans les eaux-mères de la cristallisation des nitrates date de 1869.

L'exploitation du minerai ou caliche se fait par des lessivages à chaud pour éviter de dissoudre un excès de chlorure de sodium, et profiter des grandes différences qui existent entre la solubilité à chaud et à froid du nitrate de soude pour extraire ce sel par cristallisation. L'eau mère de cristallisation sert pour redissoudre de nouvelles charges de caliche et s'enrichit de plus en plus en iodure et iodate. Mais il arrive un moment où les liqueurs sont tellement chargées d'iode qu'elles attaquent la fonte des chaudières. On les met alors de côté pour l'extraction de l'iode.

Les différents composés iodés dont on a reconnu la présence dans le caliche sont :

L'iodate de sodium ou lautarite et l'iodo-chromate de chaux ou Dietzeite. Ce sont ces produits.

iodés qui s'accumulent dans les eaux-mères avec un peu d'iodure provenant sans doute de réactions secondaires.

Depuis que les évaporations ne se font plus à feu nu, mais dans des appareils spéciaux, la concentration des lessives en iodate et iodure atteint 2 à 3 ‰.

On en récupère l'iode par plusieurs procédés.

L'un est dû au chimiste français *Thiercelin*, il consiste à ajouter aux solutions iodifères un excès de bisulfite de soude qui ramène les iodates à l'état d'iodures. Puis on précipite l'iode à l'aide des iodates contenus dans une deuxième partie d'eau-mère.

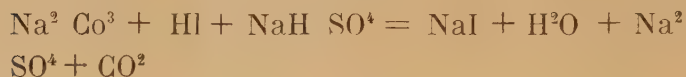


Pour préparer le bisulfite de soude nécessaire à la réaction, on enflamme un mélange de nitrate de soude et de charbon, on obtient ainsi un carbonate de soude impur dont on fait une solution saturée, on y fait passer du gaz sulfureux produit par combustion du soufre.

La précipitation ou caillage de l'iode se fait par l'adjonction des réactifs en quantités évaluées très approximativement par le « Majordomo », ouvrier spécialement chargé de ce travail et qui est dépourvu d'ailleurs de toute espèce de connaissances chimiques.

Au bout de six heures, on sépare l'iode déposé.

L'eau-mère surnageante renferme encore 0 gr. 30 d'iode par litre, en solution. Si on la renvoyait ainsi aux cuves de dissolution, elle aurait vite fait de mettre hors d'état la tuyauterie employée à cet usage. Aussi lui ajoute-t-on une quantité calculée de bisulfite et de carbonate de soude. L'iode dissous est transformé en acide iodhydrique qui réagit sur le carbonate de soude pour donner de l'iodure neutre et du sulfate de soude suivant la réaction :



Les eaux-mères ne contenant plus d'éléments nuisibles sont réutilisées.

L'iode caillé jeté sur un filtre grossier est essoré à la presse.

On obtient ainsi des gâteaux ou fromages d'iode qui contiennent 70 à 80 % d'iode, 15 à 20 % de matières non volatiles, 5 à 10 % d'eau.

On le purifie en le distillant dans les cornues de fonte chauffées par le fond. Ces cornues sont en communication avec des condenseurs ou aludelles analogues à celles utilisées dans les usines anglaises.

La charge d'une cuve atteint 800 à 1000 kilos, la distillation dure cinq jours.

A cause de la chaleur qui règne dans la région des nitrates on vide les condenseurs la nuit.

L'iode est expédié en Europe dans des petits fûts

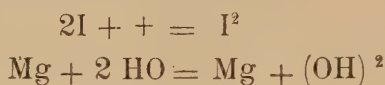
de bois goudronné. Pour éviter dans une certaine mesure l'évaporation, les fûts sont entourés de peaux fraîches de bœuf.

II. — Méthodes électrolytiques

Si l'on fait passer un courant électrique à travers une solution saline, une partie de ce courant se transforme en chaleur selon le degré de résistance du liquide, une autre se transforme en énergie chimique et met en liberté les ions des sels en dissolution.

Dans les lessives de cendre de varechs, l'iode forme un composé magnésien dont les ions sont le magnésium et l'iode.

Sous l'action du courant on aura :



L'iode suit le courant et se dirige au pôle positif, l'ion magnésium remonte le courant vers le pôle négatif.

Quoique ces lessives renferment beaucoup de composés chlorés, le déplacement de l'iode qui est dû à l'action primaire du courant, a lieu avant celui du chlore. C'est ce qui explique que l'iode préparé par électrolyse renferme moins de chlore que celui produit par voie chimique.

Si on électrolyse sans diaphragme une solution d'iodure de magnésium, les ions iode et magnésium se recombinent à nouveau. Il en résulte une perte considérable d'énergie électrique. En séparant les deux électrodes par un diaphragme, la

perte existe toujours parce qu'il est impossible d'empêcher l'osmose des liquides, mais elle est moindre et le rendement du courant peut atteindre 80 %.

La séparation électrolytique de l'iode est plus facile que celle du brome parce qu'il se dépose à l'état solide.

L'opération est intermittente.

Un ampère-heure dégage 4 gr. 74726 d'iode.

Procédé Parker et Robinson. — *Parker et Robinson* ont fait breveter un procédé pour la précipitation électrolytique de l'iode des solutions d'iodures.

L'électrolyseur est divisé en deux compartiments par une cloison poreuse. L'anode est une lame de platine ou une plaque de charbon de cornue platinée, la cathode, une plaque de fer.

Le compartiment anodique renferme la solution à électrolyser ; on y ajoute de l'acide chlorydrique pour empêcher la formation de composés oxygénés de l'iode, Le compartiment de la cathode renferme une solution alcaline de soude ou de potasse.

Sous l'action du courant, les iodures sont ionisés, il se forme d'abord de l'acide iodhydrique et de l'acide iodique qui abandonnent finalement leur iode. En raison de son insolubilité dans l'eau, il se dépose dans le compartiment anodique. On le re-

cueille par décantation. On le lave et on le purifie par les méthodes connues.

L'intensité du courant nécessaire est de 2 ampères par centimètre carré d'électrode.

Dans le cas de lessives renfermant des dérivés sulfurés, un traitement par l'ébullition en présence d'acide chlorhydrique est nécessaire pour les transformer en chlorures.

Le chlore qui se dégage au cours de l'électrolyse pourrait à la rigueur les oxyder, mais l'iode se dégage le premier et son action oxydante est trop peu énergique. Il faudrait pousser l'électrolyse jusqu'au dégagement du chlore, mais alors la présence de ce dernier corps entraînerait la formation d'acides iodique et bromique et il serait nécessaire de s'en débarrasser avant de les réduire. Comme il y aurait d'autre part réoxydation au pôle positif, le courant serait donc incapable d'opérer cette réduction.

Le point délicat du procédé est d'arrêter l'opération avant la séparation du brôme.

On prélèvera de temps en temps un échantillon de l'électrolyte, on en séparera l'iode dissous ou en suspension par agitation avec du sulfure de carbone et on fera des touches par le chlore. On arrêtera l'action du courant quand le brôme commencera à paraître.

En dehors des réserves d'iode de la mer et des nitrates chiliens, il existe partout des quantités de

sources minérales iodurées. Parmi les plus riches, celle de Salzbourg en Hongrie renferme 0 gr. 21 d'iode par litre, celles de Zaïgon en Prusse, Königsdorf en Silésie, Wiskna en Hongrie, Castro-Carro en Toscane en renferment de 0 gr. 17 à 0 gr. 20 centigr. par litre.

Les méthodes chimiques ne pourraient que difficilement permettre l'extraction de l'iode de ces eaux.

La méthode électrolytique convient au contraire très bien. L'iode mis en liberté par le courant, se dissout dans l'eau et on le récupère facilement en faisant circuler cette eau iodée sur du charbon granulé qui fixe l'iode par absorption. Il est ensuite facile de l'obtenir, par traitement du charbon, à l'aide d'une solution de potasse ou de soude. Un lavage et une calcination modérée régénèrent le charbon.

DEUXIÈME CHAPITRE

Les différents procédés d'extraction de l'iode que nous venons de décrire au chapitre précédent ne visent que le traitement des solutions obtenues par lixiviation des salins d'algues marines, ou par diffusion des algues elles mêmes.

Cette dernière méthode n'a pas encore reçu d'application industrielle. Elle nécessite en effet la mise en œuvre d'un volume d'eau considérable, et, quelle que soit la durée de la diffusion, on ne peut extraire des algues que la moitié environ de l'iode qu'elles renferment l'autre moitié étant énergiquement retenue par la matière organique.

Les tableaux suivants qui représentent la moyenne d'un grand nombre d'analyses industrielles montrent les pertes d'iode dans la combustion des algues en fosses :

	1000 kg renferment	1000 kg carbonisés en fosses donnent
<i>Laminaria</i>	eau 250 kilos	charbon 160 kilos
<i>Cloustoni</i>	sels solubles	renfermant
et <i>Flexicaulis</i>	de potasse 175 kg.	sels solubles 80 kilos
séchées à l'air	et de soude, dont	dont
sur les dunes	Iode 3 kilos	Iode 1 kg 500
	Matière organique 600 kilos	et sels de potasse en K ² O 50 kilos

On voit que par le procédé grossier de combustion en fosses la perte atteint 50 % de l'iode mis en œuvre.

Ce sont ces résultats défectueux qui nous ont conduits à rechercher de nouveaux procédés industriels que nous allons exposer au cours de ce chapitre.

L'iode dans les plantes marines

Etat actuel de la question

Tous les végétaux marins renferment de l'iode mais en quantité variable selon les espèces.

On ne connaît pas encore très bien la nature de la combinaison de l'iode dans les algues marines.

Van Ittalie affirme avoir trouvé des iodures alcalins dans les fucus, par contre *Hundeshagen* prétend que l'iode serait lié dans les algues à une matière albuminoïde et dans une combinaison peut-être analogue à l'iodospongine ou peut-être même à la thyroïdine isolée par *Baumann* de la glande thyroïde, mais c'est une hypothèse qui reste à vérifier.

Weiss, de son côté, a constaté que dans le fucus vésiculosus, l'iode est sous forme organique et

que la recherche se fait bien par fusion avec le salpêtre et la potasse. *Ostwald* a fait aussi quelques recherches sur la nature de la combinaison de l'iode dans les algues. Après hydrolyse tout l'iode de l'algue passe, selon lui, à l'état d'acide iodhydrique. Il n'a pas trouvé d'iode sous forme organique, du moins après hydrolyse. Si au lieu de la chaleur, on fait une macération à froid de la plante dans une solution alcaline faible, le quart de l'iode entre en solution mais sous forme d'iodure exclusivement.

Kylin, de son côté, examinant les solutés alcooliques obtenus par extraction de *Laminaria cloustonii* en vue d'y déterminer les espèces de sucre, y trouve l'iode à l'état d'iodure, qui devait donc exister primitivement dans l'algue, car on ne peut supposer, dit-il que dans les opérations décrites d'extraction et de purification, on ait pu transformer l'iode organique en iodure.

Deux chimistes japonais, *Yusuru Okuda* et *Toku Eto*, opérant sur des extraits frais d'*Eklonia bicyclis* ont constaté que l'iode n'y existe qu'en minime proportion à l'état d'iodure, il s'y trouve à l'état de combinaison organique non albuminoïde. Cette combinaison serait soluble dans l'eau, l'alcool fort, les acides, les alcalis dilués. Elle est décomposée par l'acide sulfurique concentré et par la soude caustique, ainsi que par les microorganismes, mais ces auteurs n'ont pas trouvé

dans les algues d'enzymes capables de déterminer cette décomposition.

Lorsque les algues sont détachées des rochers et cessent de végéter, la plus grande partie de l'iode qu'elles renferment se diffuse, d'où il résulte que lorsqu'elles sont jetées par la mer sur le rivage, elles cessent rapidement d'être utilisées avec avantage pour la préparation de l'iode.

Mesdemoiselles *Lelièvre* et *Ménager* ont donné une méthode de dosage simultané de l'iode minéral et organique dans les algues. Cette méthode consiste à brûler les algues dans un tube à combustion traversé par un courant d'oxygène, en présence d'une toile d'argent qui fixe l'iode libéré, les gaz sont recueillis à la sortie du tube et analysés à part. Le traitement des cendres se fait par les procédés usuels ; quant à l'iodure d'argent, il est oxydé électrolytiquement en acide iodique (anode de platine, toile d'argent iodée à la cathode, solution d'acide sulfurique à 1 %, 4 volts, 2/10° d'ampère), et la solution réduite par SO^2 est alcalinisée, concentrée et l'iode est dosé au nitrite, au tétrachlorure et à l'hyposulfite. En appliquant cette méthode à des échantillons de *Laminaria Flexicaulis*, récoltés en février et mars, on trouve qu'il n'existe pas dans la plante de combinaison organique iodée volatile :

Robertson a signalé la présence de l'iode libre dans une petite algue « *Bonnemaisonia Asparagoïdes* », il a observé en effet que du papier amidonné

posé sur cette algue bleuissait suivant ses contours. Il expliquait ce fait de la manière suivante :

L'algue contient de l'iode, quand elle meurt il est libéré et colore l'amidon du papier.

Cette même remarque a été faite par *Golenkin* qui a, en plus, prouvé que la coloration bleue ne venait pas de la plante entière, mais de certaines cellules très réfringentes qui couvrent particulièrement les parties jeunes et les *cystocarpes*.

D'après cet auteur, les cellules forment chacune une vacuole contenant de l'iode libre ou une combinaison colorant l'amidon.

Kylin a pu confirmer les données de *Robertson* et *Golenkin*. Il a démontré que « *Bonnemaisonia* » renferme une grande quantité de « cellules » vésiculaires » (*Blazenzellen*) et qui sont les points où apparaît la coloration bleue.

On observe au mieux ce phénomène en mettant un petit fragment d'algue dans une goutte d'amidon soluble et en recouvrant d'un verre de montre.

Au microscope on peut alors observer l'éclatement des cellules, le contenu qui en sort colore l'amidon en bleu.

Ces cellules semblent donc renfermer une combinaison d'iode très labile.

La même observation a été faite par *Kylin* lui-même sur « *Spermothamnium Roseolum* ».

On ne connaît rien de certain sur la signification de ce phénomène. Selon *Kylin* ce serait un

moyen de défense contre les petits crustacés herbivores.

D'après *Freundler* la *Laminaria Flexicaulis* se distingue de la *Laminaria Cloustonii* en ce sens que très rapidement après la récolte il y a diminution notable du taux d'iode, alors que la dernière ne manifeste pas ce phénomène. L'iode dosable se trouve à l'état minéral. Il y a une constance de concentration de cet iode dans le liquide physiologique de l'algue, cet équilibre est en relation avec la température, et la salinité de l'eau de mer est invariable pour un lieu déterminé. Lorsque les algues sont sorties de la mer, leur teneur en iode peut s'élever ou s'abaisser. Les diminutions s'observent en été et varient avec l'intensité de la lumière. Il est possible que sous l'influence de la lumière une partie de l'iode minéral se transforme en un composé volatil.

Dans une autre note, le même auteur montre que ces plantes, maintenues, après arrachement, dans l'eau de mer, présentent une teneur en iode constante, mais si on les conserve dans certains milieux fluorés, leur teneur en iode augmente; malgré que leur analyse ne décèle aucune substance susceptible de donner de l'iode. Il en tire cette conclusion que l'iode est fabriqué dans les laminaires par synthèse sous l'influence d'actions diastasi-ques qu'il reste à déterminer.

D'après le même auteur, la teneur en iode des

lames fraîches de *Laminaria Flexicaulis* d'une même région est sensiblement la même pour une époque déterminée, de plus si on conserve les lames dans des conditions excluant tout apport extérieur, le taux initial de l'iode peut subir des variations qui sont limitées par une valeur constante.

Des expériences ayant pour but de déterminer les facteurs qui interviennent dans ce phénomène ont porté sur la fronde et le stipe, séparés tantôt au-dessus, tantôt au-dessous de la zone stipo-frontale. Les échantillons, maintenus à l'abri de la lumière directe, ont été enfermés de suite dans des flacons à bouchons rodés, puis additionnés d'eau de mer, d'eau de mer et de KCl, d'eau de mer et de NaF, d'eau douce et de bisulfite de chaux, ou encore conservés seuls. Les essais ont été faits sur *Laminaria Flexicaulis* récoltée aux grandes marées de février, mars et avril.

Pour les lames, le taux initial d'équilibre en ce qui concerne l'iode, est plus faible qu'en automne ; il s'est maintenu constant sans limite de durée chez les échantillons conservés dans la saumure de mer et de KCl. La variation et la teneur en iode a toujours lieu dans le sens de l'accroissement ; elle peut aboutir, après un temps suffisant, à une valeur sensiblement constante pour une même époque. La vitesse de la variation dépend surtout du milieu dans lequel on conserve l'algue. Le chauffage brusque et prolongé à 100° de l'algue stabilise le taux

initial, tandis qu'un chauffage modéré et court semble favoriser l'accroissement. La présence du pigment brun favorise la stabilisation, sa destruction est presque toujours corrélative de la montée.

Pour les stipes les variations sont moins régulières, les stipes se comportent en général comme les tissus anciens. L'influence du mode de sectionnement est caractéristique, la zone stipo-frontale tend à ralentir la montée ou même à l'empêcher, elle constitue donc pendant la repousse une région d'inversion du phénomène.

Freundler pense que les variations analytiques de l'iode relèvent d'une modification temporaire, progressive et réversible des propriétés de ce métal-loïde. On ignore encore la nature de cette modification, mais on peut l'accélérer ou la ralentir en modifiant le traitement des algues après la récolte.

Les recherches de cet auteur semblent démontrer qu'il existe dans les algues un ferment de nature spéciale, thermolabile, capable de réaliser la synthèse de l'iode sous des influences extérieures bien déterminées.

Les algues marines iodifères — Trois espèces de Laminaires sont utilisées, à l'exception de toutes, autres, dans l'industrie de l'iode.

Nous les citons dans l'ordre où on les rencontre du niveau des plus hautes marées, à l'étage des plus basses mers :

1°/ *Laminaria Saccharina*.

2°/ *Laminaria Flexicaulis*.

3°/ *Laminaria Cloustoni*.

Ces algues sont fixées au sol par de solides crampons, d'autant plus résistants qu'elles ont à se défendre contre des courants plus violents et contre l'assaut des vagues au cours des tempêtes.

Il est remarquable de constater que la teneur en iode de ces végétaux croît lorsqu'on se dirige vers le Nord, et qu'elle varie également dans le même sens que la teneur en polysaccharides complexes de leur contenu cellulaire (*G. Chamagne*).

Malgré leur organisation rudimentaire, les algues marines sont capables de faire un choix entre les matières salines contenues dans le milieu où elles végètent, bien que certaines substances n'y existent qu'en quantité si faible qu'elles échappaient jusqu'alors à l'analyse. C'est ainsi que *Cornec* a pu récemment par la méthode spectrographique due à *Urbain*, reconnaître la présence de 19 corps simples dans les cendres de laminaires, parmi lesquels le germanium, l'antimoine, le glucinium, le titane, le tungstène, le vanadium, n'avaient encore été signalés ni dans les plantes marines ni dans les eaux de la mer. Ces plantes concentrent donc les sels qu'elles empruntent à des masses d'eau considérables, grâce au renouvellement incessant du milieu où elles se développent et végètent, et ceci par le seul moyen de leurs frondes.

L'élément prédominant dans l'eau de mers.

étant le sodium on serait tenté de croire que les algues renferment principalement des combinaisons sodiques, or on constate qu'il n'en est rien et que les cendres de ces végétaux renferment surtout des composés du potassium.

La *Laminaria Saccharina* possède une lame large jaune foncé, bordée d'une fine collerette dentelée, et portée par un stipe court et de petit diamètre. Cette variété remonte jusque dans la zone des fucus où on la rencontre à l'état sporadique. Ses cendres renferment environ 8 millièmes d'iode.

La *Laminaria Flexicaulis* vit dans une zone plus basse, son stipe est long, conique et fusiforme, lisse, la lame large, couleur olive comme le stipe mesure de 0 m. 50 à 3 mètres, elle est recouverte d'un enduit visqueux. C'est une des meilleures variétés pour la préparation de l'iode. Ses cendres en renfermant en moyenne 12 millièmes.

La *Laminaria Cloustoni* occupe le niveau le plus bas des marées. Ses lames sont épaisses, rugueuses, de couleur brune, plus courtes que le stipe. Ce dernier est rigide, rugueux, recouvert le plus souvent d'épiphytes. C'est l'espèce la plus riche en iode. Ses cendres en renferment jusqu'à 16 millièmes.

Les lames de *Cloustoni* se renouvellent chaque année pendant la saison froide, les lames anciennes sont rejetées à la côte et recueillies principalement pour les besoins agricoles. On les désigne

sous le nom de goémon d'avril ou quelquefois de « mantelet ».

Le goémon d'épave ou de dérive rejeté par les tempêtes à la côte est utilisé aussi pour la fabrication du salin. Il donne un produit de qualité très inférieure, sauf cependant lorsqu'il s'agit de goémon venu à la côte pendant la période d'hiver, qui est composé de laminaires très riches en iode.

Les goémons séchés en vue de la fabrication de la soude renferment encore 25 à 30 % d'eau. Ils sont souples non cassants et recouverts habituellement d'une fine poussière blanchâtre constituée en grande partie par de la mannite.

Leur teneur en iode, que nous donnons ci-contre, est la moyenne des résultats d'un certain nombre d'analyses effectuées par nous-mêmes sur des échantillons prélevés en toutes saisons entre le Sillon du Talbert dans la Manche, et l'Archipel des Glénans dans l'Océan et séchés sur les dunes, sans précautions spéciales.

	Eau	Iode
Laminaria Saccharina.	25 %	0.16 %
» Flexicaulis.	25 %	0.27 %
» Cloustoni . .	25 %	0.35 %

D'après une statistique officielle des pêches maritimes la récolte des goémons à iode sur les côtes de Bretagne s'est élevée en 1920 à 902.088 mètres cubes, en 1921 à 840.100 mètres cubes, en

1922 à 817.832 mètres cubes, en 1923 à 992.166 mètres cubes.

Le mètre cube de goémon frais pesant 450 kgs, il a donc été récolté environ 450.000 tonnes d'algues à iode au cours de l'année 1923, représentant 100.000 tonnes de goémon sec renfermant 200 à 250 tonnes d'iode au minimum.

Or la production d'iode des usines côtières n'a pas dépassé, au cours de la même année 90 tonnes.

La dispersion de l'iode est donc très grande, de la mer au consommateur.

Les causes de pertes sont multiples ; d'abord le séjour des algues sur les dunes. Entassées sans précautions spéciales, elles sont soumises à l'action de la pluie, des embruns et de la rosée qui dissolvent et entraînent une grande partie des sels minéraux.

La combustion des algues en fosses, à température élevée entraîne par volatilisation une partie notable des iodures. Enfin les soudes renferment le plus souvent des quantités importantes de sable et de pierres ajoutées frauduleusement dans la masse en fusion. La silice élimine alors une partie importante de l'iode.

Le mauvais appareillage des usines de la côte qui emploient encore les vieilles méthodes du début doit être considérée comme une des principales causes du rendement défectueux de cette industrie.

Il en résulte que nous devons demander à l'An-

gleterre le surplus d'iode que nous sommes incapables de produire, même en temps de paix, et que nous payons avec de l'or.

Dé tous temps cependant les chimistes ont recherché les moyens d'améliorer les procédés d'extraction de l'iode et d'en modifier avantageusement les rendements.

Parini ces derniers, *Herland* en France, *James Hendrick* en Angleterre se sont efforcés de chiffrer les pertes d'iode entraînées par la combustion des goëmons en fosses.

Herland a surtout démontré l'action néfaste du sable siliceux. Il a carbonisé deux lots égaux d'un même goémon l'un privé de sable, l'autre en présence de sable des dunes. Il a consigné dans la table ci-contre les résultats de ses essais, qui n'ont cependant qu'une valeur relative, l'auteur ayant omis de signaler un facteur important, la température.

	Cendres de goémon sans sable Contenance en iode	Cendres de goémon avec sable. Contenance en iode.
Avant calcination.....	4.6 %	3.6 %
Après calcination de 15 min	3.3 %	1.8 %
» » 30 min.	2.7 %	6 %
» » 1 heure...	6 %	3 %
» » 2 »	2.5 %	0,750 %

De plus récentes expériences d'*Hendrick* sur des échantillons de Kelp préparé par des soudiers

écossais en 1914 et 1915 ont montré que la potasse y variait de 5,17 % à 21,96 % et l'iode de 0,10 % à 1,6 %.

Il a de plus constaté que les échantillons les moins riches en iode étaient précisément ceux qui renfermaient le plus de matière siliceuse.

Les procédés utilisés en Angleterre pour la fabrication du salin (Kelp en anglais) sont, comme nous l'avons vu, les mêmes que ceux pratiqués en France. Cependant d'après *Stanford*, le produit écossais serait plus riche parce qu'il est préparé à plus basse température. C'est pour cette même raison que les Kelps de Guernesey sont encore de meilleure qualité.

En 1898, le Board of Agriculture and Fisheries avait publié un tract de propagande destiné aux goémoniers Irlandais. Cette brochure rédigée sous la forme d'un guide pratique leur faisait connaître par l'image, les espèces d'algues les plus avantageuses. On y indiquait en détail la façon de construire de petits fours individuels. D'après la brochure, on obtenait à l'aide de ces fours, une quantité double de Kelp pour une même quantité de goémon.

Malgré cela la vieille méthode des fosses a persisté jusqu'ici, et les goémonniers *Irlandais* à l'instar des soudiers bretons continuent à se livrer comme autrefois à un véritable gaspillage de l'iode.

Stanford, chimiste anglais qui, à la fin du siècle dernier a consacré toute sa vie à la mise au

point industrielle d'un procédé de traitement des algues marines, sans d'ailleurs y parvenir, évaluait à 10.000 tonnes anglaises, la soude produite sur les côtes de l'Angleterre au cours de l'année 1860-61, correspondant à 200.000 tonnes de goémon frais brûlées, quantité qu'il estimait insignifiante par rapport aux masses énormes rejetées sur la côte et inutilisées. Aussi cherchait-il à améliorer les procédés de fabrication du salin et à les rendre moins intermittents. Il avait proposé un procédé qui pouvait fonctionner en toutes saisons et permettait par conséquent d'utiliser les quantités énormes de goémons venues comme épaves à la côte pendant la saison d'hiver.

Dans ce procédé, les algues étaient distillées dans des cornues de fonte chauffées au rouge sombre et les produits de la distillation étaient condensés.

On obtenait ainsi un gaz d'éclairage, du goudron, du carbonate et de l'acétate d'ammoniaque, de l'acétone, de l'alcool méthylique. Dans les cornues, on trouvait un charbon poreux donnant à la lixiviation une liqueur limpide, incolore, exempte de sulfures et renfermant tout l'iode des algues. De plus, le charbon résiduaire est doué d'un grand pouvoir d'absorption et de décoloration ; il est meilleur marché que le noir animal, et constitue un agent de désodorisation de premier ordre.

La Society of Arts devant laquelle *Stanford*

lut son mémoire, vota des félicitations et des remerciements à son auteur.

Stanford qui avait pris un brevet en France et en Angleterre, en céda l'exploitation à la *British Seaweed Cy* ; il dirigea lui-même la construction des usines de Tiree et Uist, mais il ne parvint pas à industrialiser son procédé.

Le charbon obtenu possédait un tel pouvoir d'absorption qu'il ne pouvait être lixivié qu'à l'aide d'une quantité d'eau si considérable que la concentration en devenait trop onéreuse.

Il est juste de dire que *Stanford* n'avait pas alors à sa disposition le matériel perfectionné de la grande industrie chimique d'aujourd'hui.

En France, vers l'année 1860, deux ingénieurs français, MM. *Pellieux* et *Mazé-Launay* avaient installé des fours spéciaux sur divers points de la côte, immédiatement au dessus du niveau des plus hautes mers, pour y pratiquer l'incinération rapide des énormes quantités d'algues rejetées par les tempêtes comme épaves au cours de l'hiver. Mais sous l'action combinée de la chaleur et des sels, les grilles métalliques des fours entraient en fusion, autre inconvénient plus grave, les flammes dégagées constamment du sommet des cheminées étaient souvent prises par les marins pour des feux réglementaires et l'administration de la marine dut en interdire l'emploi.

On peut voir encore sur la côte des vestiges de

ces installations dont les cheminées au trois-quarts démolies servent maintenant d'amer aux marins, notamment dans l'Archipel des Glénans, près de Pont-Aven à l'Île Verte et à Lampaul-Plouarzel.

Depuis cette époque de nombreux dispositifs de fours ont été proposés, tant en France qu'à l'étranger, en vue de la combustion rationnelle des algues mais aucun n'a donné les résultats que les inventeurs en attendaient, des inconvénients graves s'étant révélés dès le début en limitèrent rapidement l'emploi.

Les recherches auxquelles nous nous sommes livrés dès 1911 et au cours de la guerre, dans le but de réaliser le traitement rationnel des algues marines ont abouti à la mise au point de deux techniques industrielles, nouvelles, dont la description suit :

Méthodes de Chamagne

1^o Méthode.— Cette méthode comprend :

- 1^o/ La Carbonisation des algues
- 2^o/ Le traitement des charbons
- 3^o/ L'évaporation des lessives
- 4^o/ La séparation de l'iode.

Carbonisation des Algues. — La carbonisation des algues a lieu dans des fours spéciaux

construits en pièces réfractaires, du type Malétra modifié.

Chaque four est constitué par un ou plusieurs étages de soles perforées pour faciliter le passage du courant d'air chaud. La sole inférieure sur laquelle se fait la carbonisation est formée de dalles plates.

Lorsque les algues ont été préalablement séchées sur la dune, un seul étage de dalles perforées est nécessaire. Si au contraire il s'agit de carboniser des algues vertes, trois et même quatre étages de dalles sont indispensables pour obtenir un séchage méthodique et rapide.

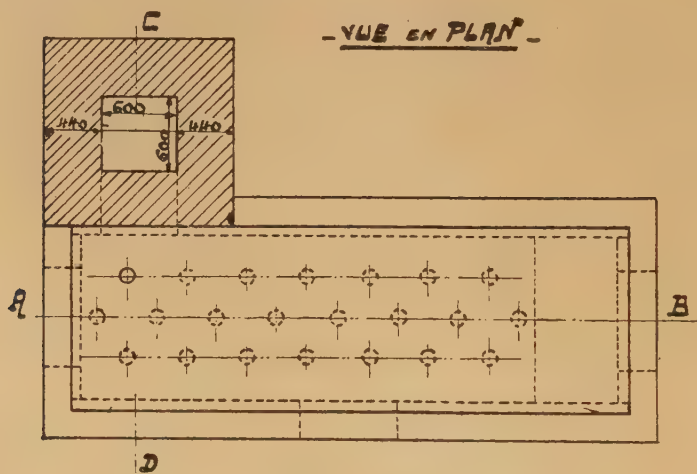


FIG. 4. — Four de Chamagne pour la carbonisation des algues marines

Les algues cheminent de la partie supérieure du four sur les soles disposées en chicane jusqu'à la partie inférieure.

Le courant d'air chaud suit un chemin inverse et traverse la masse des algues à laquelle il abandonne ses calories avant de s'échapper par la cheminée.

Les charbons, à leur sortie du four sont légers et ont conservé la forme des végétaux dont ils dérivent, ils renferment toute la partie minérale des algues. On les reçoit dans des étouffoirs spéciaux, ou bien on les traite de suite dans les lessiveurs.

- COUPE AB -

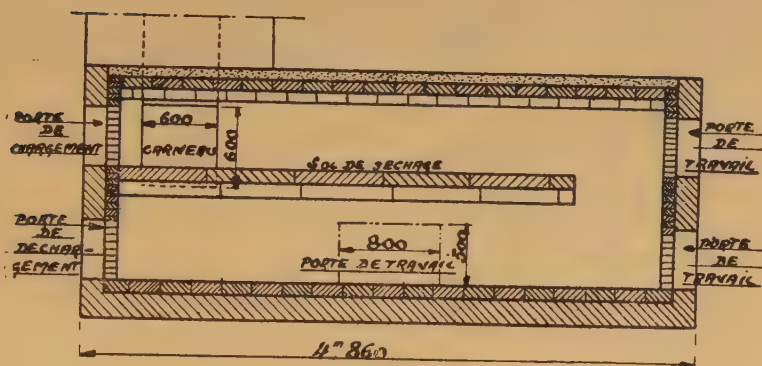


FIG. 5. — Four de Chamagne vu en coupe.

Ces fours ne nécessitent qu'une main-d'œuvre rudimentaire que l'on trouve partout. Un certain nombre fonctionnent sur les côtes bretonnes, depuis plusieurs années, ils ont permis d'utiliser des algues récoltées à une très grande distance de l'usine et cela dans des conditions avantageuses. Ils assureront dans la suite l'exploitation pratique des

énormes quantités d'algues rejetées au cours des tempêtes sur les points les plus inaccessibles de la côte.

- COUPE, CD -

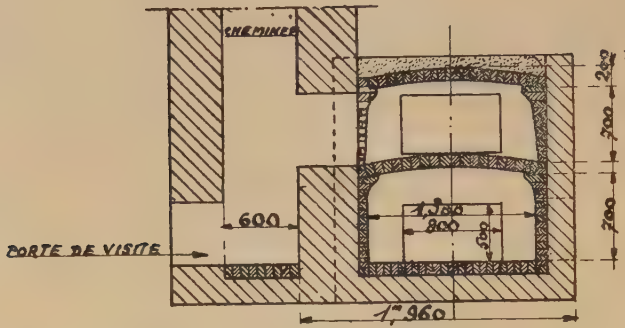


FIG. 6. — Four de Chamagne vu de face.

Chaque four peut carboniser dix tonnes d'algues séchées par 24 heures et produit, selon la qualité de ces algues de 2.000 à 2.500 kgs de charbon, renfermant 10 à 15 kgs d'iode et 500 à 600 kgs de sels potassiques à la tonne. *C'est-à-dire le double des quantités obtenues par le procédé rudimentaire de combustion en fosse.* Les pertes d'iode par volatilisation sont pratiquement nulles.

Le charbon obtenu dans ces fours offre de multiples avantages, il est très poreux et se laisse par conséquent facilement pénétrer par les lessives d'épuisement. Ces dernières ne renferment pas de

dérivés thioniques qui sont une cause importante de perte d'iode au cours des opérations.

Traitement des charbons. — Les charbons sont traités dans une batterie de Schanks-Hum-

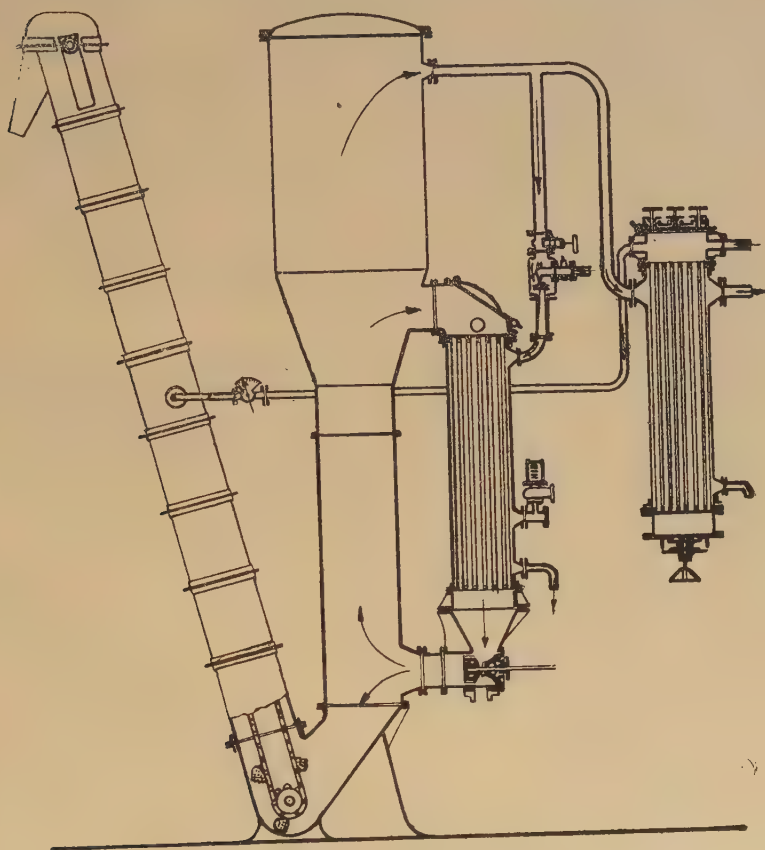


FIG. 7. — Appareil de Prache et Bouillon pour l'évaporation des lessives

berstone dont nous avons donné une description et le mode de fonctionnement dans un précédent chapitre.

On obtient ainsi par un réglage convenable des robinets d'admission et d'écoulement, des solutions salines très carbonatées, mais exemptes de dérivés sulfurés et marquant de 28 à 30 B°.

Traitement des lessives pour l'extraction de la potasse. — Ces lessives sont reçues dans de grands réservoirs où on les neutralise à l'aide de lessives acides provenant d'une précédente précipitation d'iode.

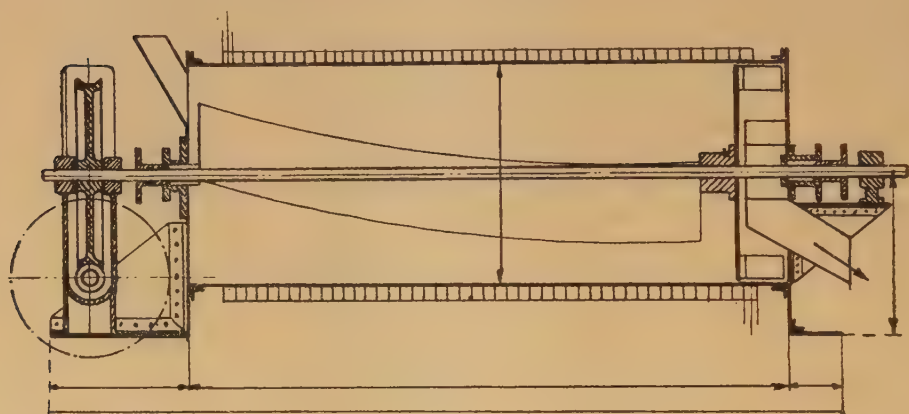


FIG. 8. -- Cristalliseur rotatif à marche continue.

Après décantation on les concentre dans un appareil spécial fonctionnant à basse pression. Cet appareil est construit par la Société d'exploitation des procédés évaporatoires *Prache et Bouillon*. On en voit la reproduction schématique ci-contre.

Les lessives sont reçues dans un premier échangeur de température qui leur cède les calories provenant des lessives en cours de travail, elles

passent ensuite dans un second faisceau tubulaire chauffé par de la vapeur détendue, il se dépose d'abord dans la cuve de pied un mélange de sulfate de potasse et de chlorure de sodium, un peu plus tard le chlorure de potassium commence lui-même à se précipiter : le dépôt de sel est évacué par une chaîne élévatrice et dirigé vers les essoreuses à marche continue.

Les lessives d'essorage retournant constamment à l'appareil évaporatoire et les sels, séchés dans l'essoreuse même, par un jet de vapeur, sont mis immédiatement en sacs et livrés à l'agriculture ou dirigés sur l'atelier de raffinage et de séparation des sels de potasse.

La lessive qui pénètre dans l'appareil pèse 28 à 30° elle en sort à 33-34°.

On n'a pas intérêt à pousser plus loin la concentration en raison du danger d'incrustation du faisceau tubulaire et du mauvais rendement qui en résulterait.

Les lessives concentrées sont dirigées dans des cristalliseurs rotatifs à grande surface de refroidissement.

Le chlorure de potassium se dépose et on le recueille dans des essoreuses où on le lave et sèche avant sa mise en sacs.

Les lessives parfaitement refroidies à la sortie des cristalliseurs sont dirigées sur les cuves de dépôt où on les neutralise par une adjonction d'acide

sulfurique jusqu'à réaction franchement acide, ce qui a pour but de précipiter les impuretés organiques provenant quelquefois des charbons (algues incomplètement carbonisées.)

La formation des cristaux de sulfate de soude favorise cette précipitation.

Après décantation, les lessives sont envoyées aux cuves de séparation de l'iode.

Ces cuves sont en ciment, revêtues intérieurement d'une couche épaisse d'amiante silicatée, elles sont recouvertes d'une dalle.

On ajoute progressivement à la lessive, de l'acide sulfurique et du chlorate de soude. Au bout de 24 heures l'iode est déposé au fond de la cuve sous forme de boue cristalline.

On décante la lessive surnageante qui servira à neutraliser un nouveau volume de lessive vierge, et on soutire l'iode par une ouverture pratiquée dans le fond de la cuve et fermée par un tampon de bois.

L'iode est reçu sur une toile filtrante où il s'égoutte. On l'exprime rapidement sous une presse et on le distille.

La méthode qui vient d'être décrite constitue une mise au point complète de l'industrie de l'iode.

Elle est appliquée depuis dix ans dans un important établissement de la côte Nord du Finistère, l'usine de *Plouescat*.

Son application nécessite un appareillage in-

dustriel considérable et très coûteux, machine à vapeur, chaudières, pompes, etc., du charbon, de l'eau douce en abondance, un personnel nombreux et d'importants moyens de transport.

L'ensemble de ces conditions essentielles ne se trouve pour ainsi dire jamais réalisé sur un même point de la côte, et c'est la raison pour laquelle il a été jusqu'alors impossible d'exploiter les quantités considérables d'algues rejetées par les tempêtes sur les points éloignés de tous centres et difficilement accessibles.

Comme nous l'avons montré précédemment, la carbonisation des algues sur les lieux mêmes de la pêche, diminue des trois quarts au moins le tonnage de la matière première nécessaire pour une production déterminée d'iode et de sels de potasse. Cependant 40 % de cette matière première est encore représentée par du charbon et des sels insolubles de valeur relativement minime.

L'extraction des iodures et des chlorures de ces charbons, nécessite des installations de lixiviation très importantes.

De plus la carbonisation des algues dans le four précédemment décrit offre certains inconvénients que la pratique a révélés.

1° chargement difficile et onéreux, en effet la position horizontale des dalles ne facilitant pas le glissement des algues, le chargement du four né-

nécessite de ce fait un effort considérable et continu de la part des ouvriers.

2° Le four n'étant pas muni d'étouffoir, il est nécessaire, pour éviter l'incinération, d'évacuer les charbons. Cette opération entraîne l'emploi d'une main-d'œuvre importante et de sérieux risques d'incendie.

Il est indispensable de refroidir ces charbons, en effet la lixiviation à chaud donne de mauvais résultats. Les lessives se refroidissent par leurs passages successifs d'une cuve à l'autre, et donnent naissance à des dépôts de sels qui obstruent les canalisations.

De plus, pendant le refroidissement des charbons en tas et à l'air, la combustion se prolonge à certains endroits, les sulfates sont réduits et passent à l'état de sulfures qui comme nous l'avons vu sont une cause importante de perte dans l'extraction de l'iode.

3° Le four dégage au cours de la combustion des quantités importantes de fumées goudronneuses, très lourdes, qui vicient l'atmosphère dans un rayon de plusieurs kilomètres et peuvent causer des dégâts aux cultures.

Deuxième méthode. — C'est dans le but de remédier à ces divers inconvénients, que nous avons élaboré une deuxième méthode dont la description suit.

Four de carbonisation. — Ce four qui diffère essentiellement du précédent, est caractérisé par :

1° une sole inclinée au sommet de laquelle les algues sont amenées et le long de laquelle elles descendent par leur propre poids tout en brûlant.

2° des moyens de réglage de l'arrivée de l'air dans la chambre du four de manière à déterminer une combustion incomplète s'effectuant à une température modérée.

3° des moyens d'abaissement de la température du four de cette chambre et des moyens de récupération des calories dégagées dans cette chambre.

4° une sole horizontale sur laquelle s'achève la carbonisation.

5° un étouffoir dans lequel les algues carbonisées sont refroidies.

6° un transporteur pour l'enlèvement des algues carbonisées.

7° une cheminée de dégagement des produits de la combustion.

On sait que l'un des procédés les plus connus et les plus employés au cours de ces dernières années pour précipiter les poussières en suspension dans un gaz, est le procédé *Cottrell* qui repose sur la répulsion des poussières chargées d'électricité, par une tige portée à un haut potentiel.

Supposons en effet une cheminée de briques ou de métal relié à la terre, c'est-à-dire maintenu au potentiel 0, et dans l'axe de cette cheminée un con-

ducteur métallique porté à un très haut potentiel. Un champ électrique se produira entre le conducteur et la cheminée, et si, dans ce champ, des poussières sont en suspension elles seront repoussées par le fil à haut potentiel et soufflées vers la surface cylindrique de la cheminée, elles prendront une vitesse v dans le sens du champ radial.

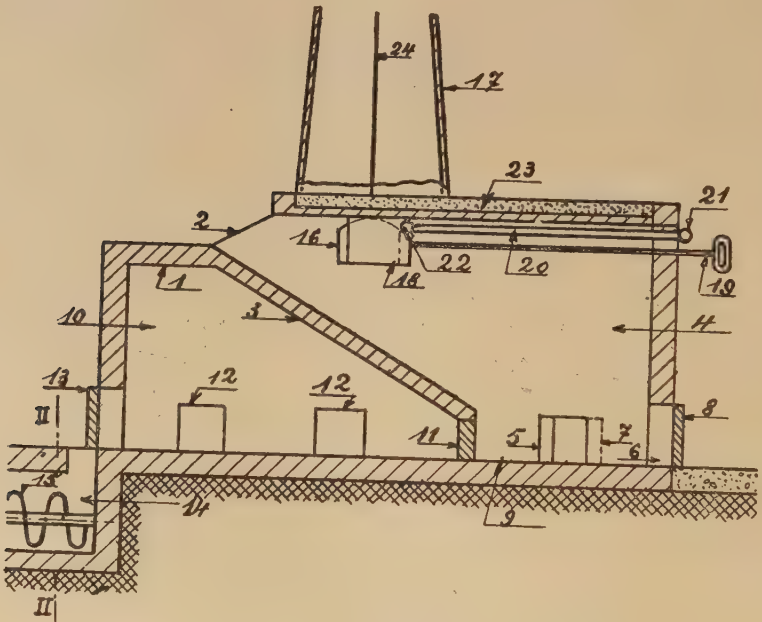


Fig. 9. — Four de Chamagne muni de l'appareillage de précipitation électrique des fumées.

Si ces poussières se trouvent en suspension dans un gaz parcourant la cheminée avec une vitesse uniforme V et par conséquent entraînées dans

le sens axial avec cette vitesse V , il y aura composition des deux vitesses v et V et le mouvement en résultant sera oblique par rapport à l'axe du tube et par rapport au champs électrique radial.

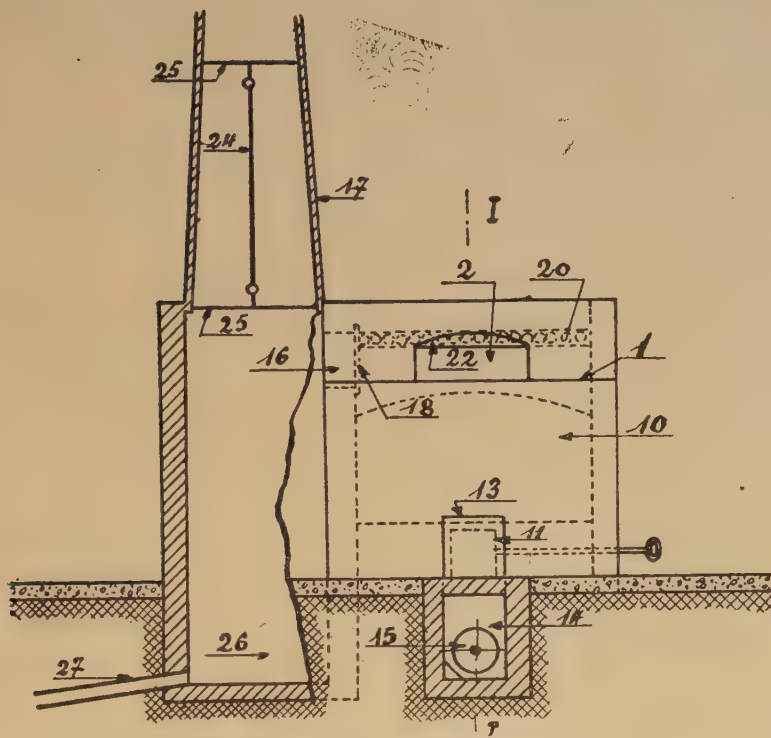


FIG. 10. — Four de Chamagne, coupe de face.

Dans la pratique on devra donc proportionner la hauteur de la cheminée à son diamètre de telle sorte que les particules de poussières en atteignent la paroi intérieure avant d'être arrivées à son extrémité.

L'appareillage comprend donc une cheminée

munie à l'intérieur de plaques réceptrices mises à la terre et des électrodes émissives de courant à haut potentiel. Ces électrodes ionisent le mélange gazeux et les fumées, les particules de poussières et d'eau chargées positivement, obéissant au champ électrique, se précipitent sur les électrodes réceptrices.

Comme la valeur du champ électrique est proportionnelle au potentiel, il est avantageux de donner à ce dernier la plus grande valeur possible. On emploie généralement des courants de 50.000 à 60.000 volts, on n'est d'ailleurs limité dans cette voie que par le jaillissement d'étincelles ou d'arcs entre les électrodes.

La figure I représente une coupe longitudinale du four.

La figure 2 est une vue de côté montrant en coupe la cheminée du même four.

Dans ces deux figures, les mêmes numéros de référence désignent les mêmes éléments.

Le fonctionnement du four est le suivant :

Les algues amenées sur la plate forme (1) et introduites dans le four à travers le gueulard (2) descendent le long de la sole (3) sous l'action de leur propre poids. Elles sont alors enflammées et se carbonisent, les entrées d'air étant réglées de manière à obtenir une carbonisation et non une incinération.

Parvenue au bas de la sole inclinée les algues

tombent sur la sole horizontale (9) où s'achève la carbonisation. Lorsqu'elle est terminée, on ouvre le registre (II) et à l'aide de ringards, les charbons sont envoyés dans l'étouffoir (10) où la carbonisation s'arrête faute d'air, et on s'opère le refroidissement.

Quand les charbons sont bien refroidis, on les évacue par la porte (13) dans la fosse (14) d'où à l'aide d'un transporteur à vis (15) on les entraîne vers tous les points de l'usine.

Les produits gazeux et les fumées qui s'échappent par la cheminée sont soumis à l'action du champ magnétique qui précipite sur les électrodes réceptrices toutes les particules solides et liquides. Un ruissellement abondant se produit le long de ces parois et les produits condensés s'écoulent dans la cuve (26) ; disposée au-dessous de la cheminée.

Le liquide recueilli est composé d'huile empyreumatique, de créosote, de dérivés acétiques et ammoniacaux. On peut l'utiliser soit pour l'extraction de ses constituants, soit directement pour ses propriétés antiseptiques et insecticides.

Traitement des charbons. — Les charbons obtenus dans le four sont dirigés, encore chauds dans une trémie qui les distribue dans un broyeur tournant à grande vitesse et la poudre impalpable obtenue est refoulée par un courant d'air à travers

des brûleurs à combustibles pulvérisés placés dans un foyer de chaudière multitubulaire.

Sous l'action de la chaleur provoquée par la combustion, les sels de potasse, chlorure, bromure, iodure, distillent sans altération et leurs vapeurs sont entraînées par le courant d'air dans une che-

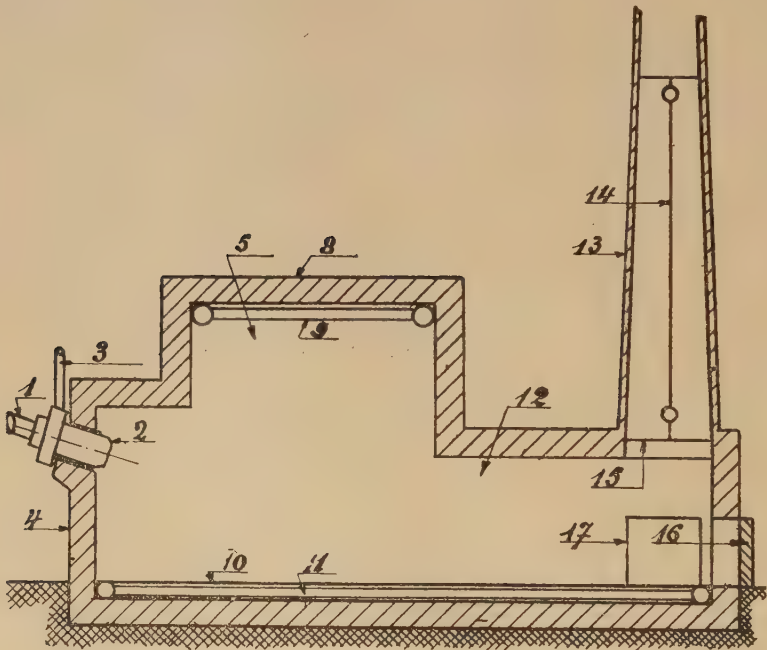


FIG. 11. — Four de Chamagne à charbon d'algues pulvérisé, muni de l'appareillage de condensation électrique.

minée placée à l'autre extrémité du foyer. Cette cheminée est munie, comme celle du four de carbonisation des algues, d'un dispositif de précipitation électrique des poussières. Les sels de potasse

sont donc précipités au bas de la cheminée sous forme de fins cristaux.

Le dessin schématique ci-contre montre, fig 11, une coupe longitudinale de ce foyer suivant la ligne I-I de la figure 12. La figure 12, une coupe transversale suivant la ligne II-II de la figure 11. 1 est une canalisation sous pression amenant au brûleur (2), les charbons pulvérisés résultant de

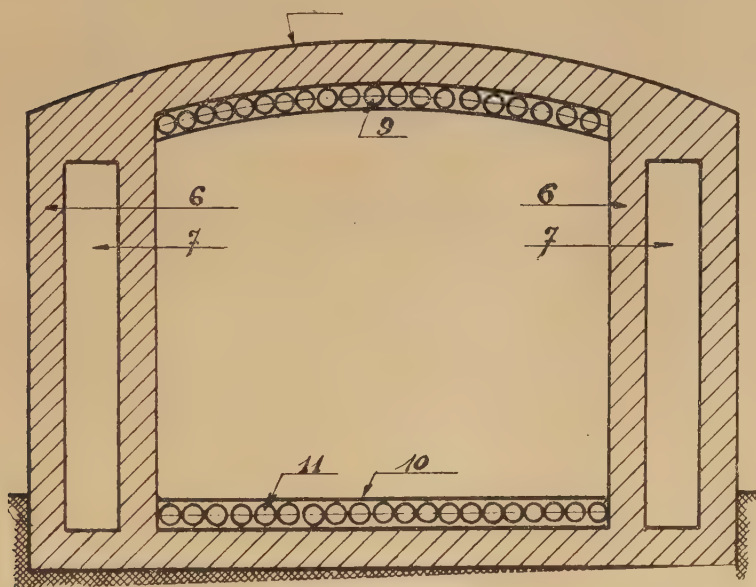


FIG. 12 — Four de Chamagne à charbon d'algues pulvérisé, vu en coupe de face.

la carbonisation des algues, ces charbons venant d'un broyeur spécial et étant entraîné par de l'air comprimé. Une conduite 3 amenant l'air addition-

nel sous pression dans le bruleur 2 peut également être prévue sur la face 4 du four, 5 est le foyer pour chaudière à tubes d'eau. Ce foyer est prolongé par un couloir 12 aboutissant à la cheminée 13 dans laquelle sont montées les électrodes à haute tension 14, une porte 16 est ménagée dans la face arrière du foyer et une autre, 17, sur le côté, ces portes servent au travail et à l'enlèvement des sels précipités.

Extraction de la potasse et de l'iode. — Ces sels sont dissous à saturation dans l'eau bouillante fournie par la chaudière tubulaire. Par refroidissement le chlorure de potassium précipite.

Les eaux mères résiduelles renferment tout l'iode qu'on précipite par les moyens décrits précédemment.

L'iode lavé par décantation est alors égoutté, puis essoré sous une presse et distillé.

Appareil de Chamagne et G. Huvet pour la distillation de l'iode brut. — Dans les usines côtières, on purifie l'iode en le distillant dans une marmite de fonte chauffée par un petit foyer.

Cette marmite est surmontée d'une tête de cornue en grès dont les bords sont lutés à l'argile et dont la tubulure aboutit dans un récipient également en grès ou condenseur.

Ce procédé présente de graves inconvénients. Il est difficile en effet de régler le chauffage, des

coups de feu se produisent souvent et la marmite est mise rapidement hors d'usage.

L'appareil représenté ci-contre, conçu et exécuté par nous-même, avec la collaboration de monsieur G. *Huvet*, Ingénieur-Chimiste résoud pratiquement le problème.

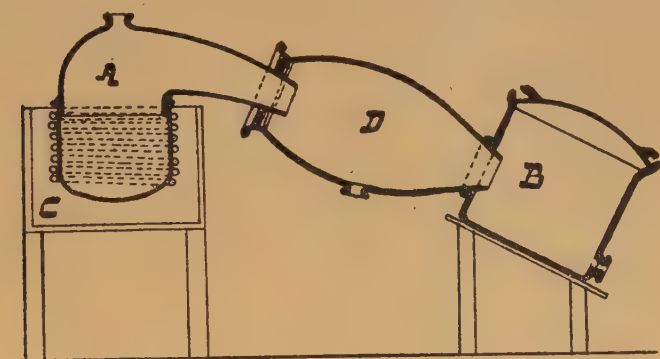


FIG. 13. — Appareil de Chamagne et G. Huvet
pour la distillation électrique de l'iode

Il se compose en principe d'une marmite en fonte C chauffée par une résistance en nichrôme et placée dans une caisse de bois ou de tôle garnie intérieurement de matériaux isolants et incombustibles, amiante ou Kieselguhr.

Cette marmite est fermée par une tête de cornue en grès, munie à sa partie supérieure d'une ouverture de contrôle fermée par un bouchon de grès. La cornue aboutit à une aludelle ou outre de grès portant un ajutage à sa partie inférieure par

où s'écoule l'eau condensée provenant de l'iode brut.

L'appareil se termine par un condenseur B en grès pourvu d'un couvercle de même matière, luté à l'argile.

Chaque appareil comporte un ampère-mètre et un rhéostat, la distillation se fait à la pression atmosphérique, sans surveillance et avec la plus grande sécurité.

L'iode brut préalablement pressé est introduit dans la marmite avec une quantité déterminée de bichromate de soude ou de bioxyde de manganèse.

On met ensuite en place la tête de cornue, l'aludelle et le condenseur.

On lute soigneusement tous les joints à l'argile. On chauffe lentement à l'aide de la résistance électrique. A 100° l'eau qui imprègne l'iode, distille, se condense sur les parois de l'aludelle D et s'écoule par l'ouverture restée libre. Quand la distillation de l'eau est terminée, ce que l'on reconnaît facilement, on élève progressivement la température par le moyen du rhéostat jusqu'aux environs de 200° , l'iode distille rapidement et se condense sur les parois froides de l'aludelle. Les dernières traces d'eau et de vapeur d'iode sont recueillies par le condenseur B.

On laisse refroidir l'appareil pendant 24 heures et on retire le condenseur.

L'iode s'est rassemblé en un bloc au fond de l'aludelle, on le décolle facilement à l'aide d'une spatule de bois dur. Il se présente alors sous la forme de morceaux lourds à cassure conchoïdale. Il titre environ, selon son degré de siccité, 99 % d'iode pur.

La charge d'une cornue est de 50 à 60 kilogrammes d'iode brut.

La distillation dure environ 24 heures.

L'iode brut renferme des substances organiques qui, au cours de la distillation, donneraient lieu à la production d'acide iodhydrique. Le rôle des oxydants est d'empêcher la formation de cet acide qui entraverait la marche de l'opération.

Dans le tableau suivant, nous avons consigné les résultats de plusieurs distillations, en présence de bichromate de soude et bioxyde de manganèse.

Distillation d'Iode brut

	I	II	III	IV	V
Iode pressé en kilogrammes...	48	50	50	68	38
Iode recueilli en kilogrammes...	21.178	26.970	30.170	23.550	20.340
Pourcentage d'iode recueilli.	80.78	80.84	94.56	78.84	83.84
Liquide recueilli.	9.500	10.690	10.50	Liquide non recueilli par suite d'accident.	
Densité.....	8°	3°	15°		
Iode libre au Kg.	0.0324	0.012	0.0535		
HI	0.0285	0.010	0.0375		
Iode combiné dans la totalité du liquide....	0.579	0.235	0.956		

Résidus de distillation en Ks	25 600	21.980	17.800	21.500	21.110
Iode par Kgs..	0.178	0.288	0.044	0.280	0.162
Iode dans la totalité des résidus en Kgs	4.457	6.154	0.783	6.020	3 420
Pourcentage d'Iode dans l'iode pressé mis à distiller	54.60	66.70	63.80	62.23	63.84
I	Essai avec 12 kilogrammes de $\text{Na}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$				
II	»	»	8	»	de MnO^2
III	»	»	6	»	
IV	»	»	8	»	
V	»	»	10	»	

*Teneur moyenne en Iode et en Potasse
des soudes de goémoniers de la région Nord de la Bretagne.*

	Iode %	Potasse % en K^2O .
Lampaul-Plouarzel.....	0,9 %	30 %
L'Aber'Ildut.....	0,9 %	30 %
Porspoder.....	0,9 %	30 %
Landeda.....	0,65 %	20 %
L'Aberwrach.....	0,7 %	22,5 %
St-Michel en Plouguerneau.	0,7 %	22,5 %
Tréompan.....	0,55 %	18 %
Kerlouan.....	0,55 %	18 %
Plounéour-Trez.....	0,85 %	20 %
Plouescat.....	0,9 %	30 %
Kléder.....	0,9 %	30 %
Ile de Callot.....	0,7 %	22 %

Les soudes de Tréompan et de Kerlouan ont été préparées avec des algues chargées de sable.

*Analyse d'un bloc de soude provenant
d'un four de goémonier de l'île Trielen pesant 50 Kilos.*

	Iode %	K^2O %
Fond du bloc.....	1,06	36 %
Milieu du bloc.....	0,90	30 %
Dessus du bloc.....	0,78	27 %
Teneur moyenne.....	0,913	30,66 %

Ce tableau montre le manque d'homogénéité de la soude des fosses et les précautions qu'il est indispensable de prendre au cours des prélèvements aux fins d'analyses.

Bisublimation électrique de l'iode. — L'iode distillé, concassé en menus morceaux est réparti dans des coupelles spéciales, lutées avec du papier enduit de colle d'amidon.

Ces coupelles sont chauffées sur un bain de sable électrique à une température inférieure de quelques degrés au point de fusion de l'iode et maintenue rigoureusement constante par une série de résistance en nichrôme. La force absorbée est d'environ 1 kw par m² de surface. L'opération dure 48 heures. Au bout de ce temps on retire les coupelles du bain de sable et on les abandonne à un refroidissement lent, pendant environ 12 heures.

On en retire l'iode cristallisé sous forme de paillettes dures et brillantes. Il titre 99, 8 % d'iode pur.

**Tableau des rendements en iode et potasse
des Algues Laminaires carbonisées
dans les fours Chamague**

	<i>1000 kgs renferment</i>	<i>1000 kgs carbonisés dans les fours chamaque</i>
<i>Laminaria</i>	Eau 250 kg.	Charbon : 250 kg.
<i>Flexicaulis</i>	sels soluble	sels solubles
et <i>Cloustoni</i>	de potasse et 175 kg.	de potasse et 175 kg.
séchées à l'air	de soude dont	de soude dont
sur les dunes	Iode 3 kg.	Iode 3 kg.
	mat. org. 600 kg.	sels de potasse en K 2 105 kg.

On voit donc que cette méthode de carbonisation ménagée des algues n'entraîne aucune perte sensible de l'iode.

Les pertes finales au cours des différentes manipulations nécessitées par la distillation et la sublimation sont d'environ 3 %, alors que dans les méthodes anciennes, cette perte atteignait souvent 50 % de l'iode mis en œuvre.

Méthodes d'analyses industrielles. — Pour l'établissement du prix d'achat de la matière première : algues sèches, algues humides, soude de goémon, l'établissement de la teneur en iode s'impose, on ne tient par contre, aucun compte de la teneur en potasse, qui est d'ailleurs directement proportionnelle à la teneur en iode.

Titration de l'iode dans les algues laminaires.
— S'il s'agit d'algues fraîchement recueillies, on

en prend un échantillon moyen de 20 gr. en tenant compte que les stipes représentent approximativement le $1/10^{\circ}$ du poids total des algues. On débite cet échantillon en menus fragments qu'on dessèche lentement dans une capsule de platine ou de nickel. Quand les fragments ont perdu la majeure partie de l'eau qui les imprègne on augmente la température jusqu'à carbonisation de la matière organique et on chauffe quelques minutes la masse charbonneuse au rouge cerise. Le charbon pulvérisé est épuisé à fond par l'eau chaude, la solution obtenue est neutralisée et traitée par l'acide sulfurique nitreux pour en libérer l'iode qu'on reprend par le sulfure de carbone. Après extraction totale de l'iode libre, on reçoit le sulfure de carbone sur un filtre mouillé à l'eau et on le lave avec un peu d'eau froide, puis on le fait écouler dans un vase.

On détermine la quantité d'iode contenue dans ce dissolvant par l'une des deux techniques suivantes :

Dosage colorimétrique de l'iode. — La solution sulfocarbonique étant colorée, peut être utilisée pour un dosage colorimétrique :

On l'amène pour cela à un volume déterminé $\bar{V} = N$ cent cubes dans une éprouvette graduée. Dans une éprouvette exactement semblable, on verse à peu près le même volume de sulfure de carbone et l'on y fait tomber goutte à goutte d'une bu-

rette graduée en $1/10^{\circ}$ de cent. cubes une solution titrée d'iode dans le sulfure de carbone renfermant 1 gr. par litre. Quand l'intensité de coloration apparaît exactement semblable on mesure le volume de liquide contenu dans la deuxième éprouvette $V' = N'$ cent. cubes et on lit la quantité n cent. cube de solution titré d'iode employée.

Pour effectuer le calcul, on sait que un centimètre cube de liqueur titrée d'iode renferme 0g 001 d'iode, on a donc versé dans la deuxième éprouvette $n \times 0,001$ d'iode.

Les deux solutions dont on compare les intensités renferme des quantités d'iode proportionnelles à leur volume.

La quantité d'iode contenue dans la première éprouvette sera à la quantité obtenue dans la deuxième comme $\frac{N'}{N}$ donc la première éprouvette renfermera :

$$n \times 0g. 001 \times \frac{N'}{N} \text{ d'iode.}$$

Dosage de l'iode par l'hyposulfite. — La solution sulfocarbonique est placée dans un petit flacon à l'émeri à large ouverture avec 30 cent. c. environ d'une solution de bicarbonate de soude à 1 gr. pour cent. On agite puis on y fait tomber une solution titrée et fraîche d'hyposulfite de soude décimale, jusqu'à décoloration complète du sulfure,

1/10° de centimètre cube de solution d'hyposulfite correspond à 1/10° de milligr. d'iode.

Dosage de l'iode dans les soudes de goémoniers.

— On emploie les méthodes décrites pour les algues, mais il est nécessaire de détruire les sulfures de la lessive provenant de l'échantillon de soude en la faisant bouillir avec un excès d'acide chlorhydrique.

On prélève l'échantillon sur tous les pains constituant un même lot, aussi bien extérieurement qu'à l'intérieur des pains. On traitera 50 gr. de cet échantillon broyé par 1000 centimètres cubes d'eau distillée et on dosera l'iode sur une partie aliquoté.

Contrôle de la pureté d'un iode pharmaceutique. — L'iode se présente en lames dérivées d'un octaèdre rhomboïdal, friable à cassure lamelleuse, d'un gris violacé, à éclat métallique.

Le Codex exige les caractéristiques suivantes :

L'iode pur doit se volatiliser totalement à la température du bain marie bouillant et disparaître complètement dans une solution de soude caustique pure en donnant un liquide incolore et limpide. Un résidu dans l'un ou l'autre de ces deux essais indiquerait la présence de matières étrangères fixes.

Les impuretés les plus fréquentes de l'iode sont l'eau et le chlore ; dans l'iode monosublimé on trouve souvent de l'iodure d'azote.

Recherche de l'eau. — On chauffe dans un tube à essai un peu long 5 à 10 grs d'iode jusqu'à fusion du produit en évitant de chauffer notablement la partie vide du tube. Les vapeurs émises et condensées dans le tube ne devront pas y former de gouttelettes d'eau susceptibles de mouiller un papier buvard dont on essuie la paroi du tube.

Recherche du chlore. — On dissout 2 gr. d'iode dans une solution aqueuse de soude caustique à 15 %. On sature puis on acidifie par l'acide azotique étendu, et on précipite par un excès de nitrate d'argent. En l'absence de chlore, le précipité ne devra pas céder de chlorure d'argent à l'ammoniaque.

Recherche de l'iodure de cyanogène I C N. — On le rencontre surtout dans l'iode qui n'a pas été resublimé. Lorsqu'on chauffe l'iode dans un tube à essai, l'iodure de cyanogène se sublime le premier et se dépose à la partie supérieure du tube en petits cristaux aciculaires blancs.

On enlève quelques-uns de ces cristaux, on les additionne d'une petite quantité de sulfhydrate d'ammoniaque et on évapore avec précaution, il se forme du sulfocyanate d'ammoniaque qu'une goutte de chlorure ferrique colore en rouge vif.

On reconnaît encore l'iodure de cyanogène en agitant avec de l'eau distillée quelques grammes de l'iode suspect, on filtre, ou ajoute une solution

d'acide sulfureux ou de la solution décinormale d'hyposulfite, goutte à goutte jusqu'à décoloration, puis un peu de sulfate ferreux et de chlorure ferrique et ensuite de la soude jusqu'à réaction alcaline, on chauffe légèrement le mélange, puis on le sursature par l'acide chlorhydrique.

En présence d'iodure de cyanogène, il se forme du cyanure ferro-ferrique bleu vert qui donne à la longue un précipité bleu foncé.

Dosage de l'iode. — 0 gr 20 de l'iode examiné est dissout dans une solution de 1 gr. d'iodure de potassium dans 20 centimètres cubes d'eau distillée. Si l'iode est pur, le soluté exigera pour être décoloré l'addition de 15,75 centimètres cubes de solution décinormale d'hyposulfite de soude. Ce dosage n'est exact que si le chlore, à l'état de chlorure d'iode est absent. Un des essais précédents a fixé sur cette absence.

Conservation. — L'iode bisublimé doit être conservé dans des potiches de grès à bouchons de grès rodé, ou dans des flacons de verre bouchés à l'émeri.

Préparation de l'iode chimiquement pur. — Pour obtenir de l'iode très pur, Millon recommande de traiter par un excès de chlore une solution d'iodure de potassium et d'ajouter ensuite à la liqueur claire une quantité d'iodure de potassium égale à

3 fois celle qui a été décomposée par le chlore. L'iode se précipite de nouveau, il ne reste qu'à le laver, le sécher et le sublimer.

Pour obtenir de l'iode absolument pur, dans le but d'en déterminer le poids atomique ou pour des usages de laboratoire, *Stas* indique les procédés suivants, séparation de l'iode de sa solution dans l'iodure de potassium ou décomposition de l'iodure d'azote.

Dans la première méthode, on sature d'iode une solution d'iodure de potassium (1 partie de ce sel dans 1 partie d'eau dissout 4 parties d'iode, on ajoute de l'eau jusqu'à ce qu'il se forme un trouble permanent. On laisse déposer, on décante et on précipite la liqueur éclaircie en l'agitant avec les $\frac{3}{4}$ de l'eau nécessaire pour précipiter tout l'iode que l'eau peut séparer de la solution. On lave l'iode obtenu par décantation, on le laisse égoutter et on le fait sécher en présence d'azotate de chaux que l'on renouvelle fréquemment.

La seconde méthode indiquée par *Stas* consiste à décomposer par l'eau à 60° 65° l'iodure d'azote préparé par l'action de l'iode sur l'ammoniaque.

La décomposition a lieu avec effervescence et doit être terminée à 100°. Le dépôt recueilli sur un filtre est lavé avec de l'eau et distillé avec de l'eau, l'iode passe tout à fait pur, on le recueille et on le sèche.

Caractères physiques et chimiques de l'iode.—

Le poids spécifique de l'iode est de 4,948 (eau = 1) de 127 (H = I et de 8,795 (air = I). Sa saveur est styptique et âcre, son odeur analogue à celle du chlore très dilué. Il fond à 114°, se volatilise à la température ordinaire. Son point d'ébullition est voisin de 200°.

Il donne alors des vapeurs d'un beau violet foncé qui deviennent bleues à une température plus élevée.

Il se présente en lamelles dérivées d'un octaèdre rhomboïdal, d'un gris noirâtre à éclat métallique graphitoïde.

L'iode est soluble dans 5524 parties d'eau et dans 10 parties d'alcool concentré, dans la solution d'iodure de potassium, dans l'acide iodhydrique. Il est également soluble dans l'éther qu'il colore en rouge brun, dans l'essence de pétrole, le chloroforme, le sulfure de carbone, etc ... qu'il colore en un magnifique violet pourpre.

La glycérine, l'acétone sont capables d'en dissoudre des quantités importantes. L'iode donne avec l'amidon une coloration bleu foncé qui disparaît à chaud et reparait par refroidissement. Cette coloration serait due à de petites quantités d'acide iodhydrique libre que renferme toujours l'iode. L'iode absolument pur ne colorerait pas l'amidon. Ce qui tendrait à le prouver, c'est que les combinaisons

qui décomposent l'acide iodhydrique comme le chlore ou le nitrate d'argent, empêchent la coloration bleue de se produire, au contraire les composés réducteurs favorisent la production de la coloration.

Les affinités de l'iode sont analogues à celles du brome et du chlore, mais notablement atténuées, ces deux métalloïdes déplacent l'iode de ses combinaisons avec l'hydrogène.

L'iode est plus facile à manipuler que le brome ou le chlore, cependant il émet à la température ordinaire des vapeurs qui irritent les yeux.

Emplois de l'iode.— Ils sont des plus nombreux. Dans l'industrie on l'emploie pour la fabrication des plaques et papiers photographiques et sous forme d'éthers iodhydriques, dans la fabrication de certaines matières colorantes à base d'aniline, telles par exemple que le violet et le vert d'iode ainsi que pour la préparation de l'éosine à reflet bleu (sel de sodium de fluorescéine tétraiodée) de la cyanine bleue, etc . . .

L'iode est très employé dans les laboratoires pour les analyses.

Il constitue la base de plusieurs préparations pharmaceutiques dans lesquelles il se rencontre à l'état libre ou dissimulé. La teinture d'iode est une solution d'iode dans l'alcool.

Une forte dose ou une longue ingestion d'iode produit une intoxication, l'iodisme, qui se mani-

feste par l'affaiblissement des sens, des défaillances, de la stupeur et l'inflammation de la muqueuse buccale.

On l'emploie dans la préparation de la peptone iodée, de l'albumine iodée, de l'iodure d'amidon, du coton iodée, de l'iodure de soufre, de l'iodoforme, de l'iodol, des aristols, de l'iodophénine, de l'europhène, etc ...

En médecine son action est tout à fait distincte de celle du brôme.

On utilise ses propriétés antiseptiques sous forme d'eau iodée, en thérapeutique et en gynécologie.

On l'utilise aussi pour favoriser la conservation des liquides très altérables destinés à des injections hypodermiques.

Données commerciales concernant la vente de l'iode. — L'iode brut précipité et distillé est vendu en petits tonneaux de chêne cerclés de bois qui en contiennent 25 à 50 kilogrammes. On l'utilise dans l'industrie et aussi pour la fabrication des iodures et de l'iode bisublimé pharmaceutique.

L'iode bisublimé, l'iodure de potassium sont vendus en potiches de grès en renfermant 12 kgs 500.

Conclusions

L'industrie de l'iode est, en France, dans une situation si précaire, qu'elle est incapable de subvenir, même en temps de paix, à tous les besoins du pays, et, malgré nos ressources si abondantes en algues marines la constitution de réserves, en prévision d'un nouveau conflit, paraît impossible sans l'intervention de la production étrangère.

En dehors de la question des procédés défectueux et primitifs d'extraction utilisés sur les côtes françaises, il semble que cette industrie n'est pas suffisamment protégée, en effet le droit d'entrée de 4 fr. 50 par kilogramme appliqué à l'iode d'origine étrangère paraît à notre époque, nettement insuffisant et cette situation constitue un véritable danger national.

Le Japon qui, depuis longtemps, avait prévu ce danger pour lui-même y a remédié dès 1920 en frappant d'une taxe prohibitive l'iode et les dérivés iodés d'importation dans le but d'assurer chez lui l'existence de son industrie et son libre développement à l'abri de cette efficace mesure de protection.

En France, par contre, aucun effort n'a été tenté depuis l'armistice, aucune mesure n'a été prise pour améliorer le sort de cette industrie nettement languissante et déficitaire.

La guerre prochaine sera plus scientifique et industrielle que militaire, en effet, en 1918, 50% des obus tirés étaient des obus à gaz, alors qu'en 1914 on n'en avait même pas prévu l'emploi. Or nous avons vu que l'iode constituait un des éléments chimiques indispensables dans la fabrication des gaz de combat. Il est de toute évidence que demain, des escadrilles d'avions seront chargées de transporter au loin les gaz toxiques et de semer la mort dans les grands centres de population au mépris de toutes les conventions internationales et de tous les traités.

L'Angleterre et l'Amérique n'ont d'ailleurs pas hésité à proclamer que l'interdiction de la guerre chimique, de par la conférence de Washington, ne pouvait être que morale, et que en réalité, on ne pouvait élever la prétention d'empêcher l'emploi des gaz dans une nouvelle guerre.

Le Professeur *Smithells* de *Leeds* n'a-t-il pas été jusqu'à déclarer que l'emploi des gaz à la guerre n'était nullement cruel ! Comment, dès lors, pourrait-on songer à empêcher l'Allemagne d'utiliser pour sa défense nationale, les avantages que lui assure son industrie chimique.

L'ironique formule de Locarno «ni vaincus ni

vainqueurs» n'est qu'un vain mot dont les événements peut-être très proches nous démontreront l'inanité.

«L'arme chimique, a dit le Professeur *Mayer* du Collège de France, assure à un puissant ennemi de mauvais dessein une supériorité immense»

D'autre part le Docteur *Hansliän*, pharmacien-chimiste attaché au grand état-major allemand, auteur d'un livre très remarqué sur la guerre chimique, conclut de la façon suivante son étude «La nouvelle guerre chimique des gaz offrira aux nations les plus cultivées au sens technique et scientifique du mot, une arme supérieure qui comme telle, confèrera aux peuples les plus habiles à la manier, une suprématie mondiale, voir même l'empire du Monde».

C'est d'ailleurs dans ce but que l'Allemagne travaille fébrilement à augmenter son industrie chimique et la redoutable «Interessen Gemeinschaft» collabore activement avec le grand Etat-Major camouflé.

Des efforts considérables ont été fait dans ces derniers temps du côté Hollandais et Allemand pour la création dans ces deux pays d'une Industrie de l'iode.

Il apparaît donc qu'en France un effort sérieux devrait être accompli dans ce même but.

Une des premières mesures qui s'imposent est la modification des lois et des décrets réglant la

coupe des algues en mer, réservée par une législation surannée aux seuls inscrits maritimes. Il importe aussi que les industriels de l'iode fassent table rase de leurs errements et remplacent leurs grossières méthodes de travail par des procédés plus adaptés aux exigences de la technique moderne.

Les algues marines iodifères si abondantes sur nos côtes représentent en effet un patrimoine d'une inestimable valeur, et c'est une nécessité d'intérêt général d'en arrêter la dilapidation.

Les procédés industriels qui ont fait l'objet de nos recherches et que nous avons exposés au cours de ce travail présentent sur les méthodes habituellement suivies, des avantages considérables.

La carbonisation ménagée des algues dans les fours spéciaux que nous avons décrit donne en effet pour un même tonnage de matière première un rendement double d'iode et de sels de potasse de celui obtenu par les procédés primitifs de combustion en fosses.

La création d'une Industrie Nationale de l'iode ou tout au moins d'une Industrie en régie intéressée, cette conception si moderne du Monopole, qui comporte avec le contrôle de l'Etat et sa participation aux super-bénéfices, l'association de l'Industrie privée et de ses capitaux avec les ressources scientifiques et techniques de l'Etat apparaît à no-

tre avis comme la solution la plus rationnelle, de
cet important problème.

Références bibliographiques

- L. PRUNIER. — Les médicaments chimiques.
- L. GUILLET. — L'industrie des métalloïdes et de leurs dérivés.
- J. SEVERIN. — Toute la chimie minérale par l'électricité.
- Ad. MINET. — Traité d'électro-chimie.
- MOISSAN. — Traité de chimie minérale métalloïdes T. I.
- J. ESCARD. — Les industries Electro-Chimiques.
- SAUVAGEAU. — Utilisation des algues marines.
- SOREL. — La grande industrie chimique minérale.
- A. GILKINET. — Traité de chimie pharmaceutique.
- WURTZ. — Dictionnaire de chimie.
- VILLON. — Dictionnaire de chimie industrielle.
- DORVAULT. — L'Officine.
- CHABRIE. — Traité de chimie appliquée.
- WAGNER, FISCHER et GAUTIER. — Traité de chimie industrielle.
- D^r ARHENS. — Hanbuch der Electro-chimie.
- PFEIFFER. — Hanbuch der Kaliindustrie.
- A. GAUTIER. — L'iode dans l'eau de mer. Comptes-rendus de l'Académie des Science CXXVIII Paris 1899.
- C. SAUVAGEAU. — Réflexions sur les analyses chimiques d'algues marines. Revue générale des Sciences, Paris n° du 15 Octobre 1918.
- OKUDA et TOKU ETO. — On the form of iodine in Marine Algae Journal of the college of Agriculture, T V Tokyo 1916.

- HARALD KYLIN. — Untersuchungen über die biochemie der Meeresalgen. Hoppe Seyler's Zeitschrift für physiologische chemie t. XCIV Strasbourg 1915.
- Eugène CORNEC. — Etudes spectorographiques des cendres de plantes marines. Comptes-rendus de l'Académie des Sciences t. CLXVIII, Paris 1919.
- James HENDRICK. — The chemistry of Seaweeds Nature, Londres N° du 20 Février 1919.
- A. T. CAMEROUN. Contributions to the biochemistry of iodine. Journal of biological chemistry, t. XVIII 1914 et T. XXIII 1915.
- JOUBIN. — Recherches sur la distribution océanographique des végétaux marins dans la région de Roscoff, Annales de l'Institut Océanographique T. I. 1908.
- Yves DELAGE. — La question du goémon de fond. Bulletin de l'Institut océanographique, n° 267, Monaco 1913.
- P. GLOESS. — L'exploitation industrielle des plantes marines. Moniteur scientifique de Quesneville, 5° série T. VI, Paris 1916.
- CAMEROUN. — Potash from kelp. United states department of agriculture, office of the secretary, Washington 1915, Report n° 100.
- HENDRICK. — The value of Seaweed as raw materials for chemical industry. Journal of the Society of chemical industry t. XXXV, Londres 1916.
- C. STANFORD. — On the manufacture of iodine chemical News t. XXXV 1877.
- G. MATIGNON. — L'industrie de l'iode, son histoire, son état actuel. Revue générale des Sciences, n° 10 du 30 Mai 1914.

DORSENNE. — Le Chili, l'Economiste français, Paris, 15
Juin 1918.

Dr THIERCELIN. — Sur la préparation des cendres desti-
nées à l'extraction de l'iode des plantes marines
appelées varechs. Bulletin Société chimique, Paris
1880.

BOARD OF AGRICULTURE AND FISCHERIES. — The kelp in-
dustry hints for kelp burners with regard to sea
wed, congested district Board for Ireland 1898.

G. CHAMAGNE. — L'industrie du Brôme, 1920.

WEISS. — Zeit. Osterreichischer Apotek ver 41 429, 1903.

BREVETS FRANÇAIS	352.069	469.190	487.233
»	»	393.668	429.195
»	»	467.768	474.722
»	»	538.881	539.575
			548.868
			19.153

BREVETS AMÉRICAINS 915.959

1051.984

BREVETS ANGLAIS 183.412

JOURNAL DE PH. ET DE CHIMIE 7° ser. T XXI, p. 207, 1915
7° ser. T. XI, page 315, »

HENDRICK. — The value of Seaweed as raw matériaux for
chemical industry (journal of the société of chemi-
cal Industry, 31 Mai 1913, page 565-574).

CAMEROUN. — Kelp and other sources of Potasch. Jour-
nal, of the Franklin Institut, oct. 1913, page 347-
384.

AUGER. — Bulletin Société chimique 1912, vol. 11, pages
615-617.

ALLARY. — Bulletin Société chimique T. XXXV, page 11,
1881,

SETCHELE. — Enginerring supplément, 29 Mai 1912.

Fertiliser resources of the united states the kelp of

- the united states and Alaska Washington 1912,
62 D congress and session senat documents n° 190.
- THE KELP INDUSTRY. — Report of the board of agricul-
ture for scotland on home Industries in the High-
lands and Islands 1914 p. 118, 131 b. d. 7564.
- JAPONÈSE IODINE. — Chem. and. drug. 17 Février 1906.
- C. E. STANFORD. — On the manufacture of iodine Che-
mical new t. XXXV page 172, 1877.
- D. M. BALCH. — Chemistry of certain algae of the Pa-
cific Coast, potassium salt and iodine from Jour-
nal of industrial and Engineering chemistry 1900,
vol. 1 pages 777-787.
- C. D. STONFORD. — On the manufacture of kelp (abs-
tract) chemical news T. V. page 167 1862.
- DISTILLATION OF SEAWEED chemical newst. XXXIV, page
237, 1871.
- DORVAULT. — Iodognosie, chap. I.
- RAPPORT DU JURY INTERNATIONAL de l'exposition univer-
selle de 1867 à Paris, cl. 44 (Produits chimiques
par Balard) sur l'état naturel de l'iode.
- A. GAUTIER. — C. R. Académie des Sciences T. CXXXIX
1899 page 189.
- GUEGUIN. — Bulletin des Sciences pharmaceutiques T. X.
1904 page 225.
- TOULET. — Océanographie.
- GUIGNARD. — Ann. sc. nat. Bot. 7^e Série, tome 15, 1892
page 146 sur l'Industrie de l'iode.
- P. GUERIN. — La récolte du goémon dans le Finistère,
Chemikerzeitung du 12 Xbre 1914,
Journal de Pharmacie et de chimie 1915.
Journal of chemical Society 1917 page 437.

FREUNDLER. — C. R. A. S. 1924 178 N° 20, page 16-25.

HOLLARD. — Société de chimie physique, 11 Mai 1924.

LELIÈVRE. (Mlle) et. MENAGER (Mlle Y.) — C. R. Ac.
Sciences 1924, 178 n° 15 page 13-15.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER

*Le Recteur de l'Académie
de Caen*

LOUIS MAIGNON

VU ET APPROUVÉ

Caen, le 7 juin 1928

*Le doyen de la Faculté
des Sciences*

BLANC

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS données par la FACULTÉ

Action des rayons ultra-violets sur les matières alimentaires et sur les médicaments

VU ET APPROUVÉ :

Caen, le 7 Juin 1928

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

BLANC

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Caen, le 7 Juin 1928

Le Recteur de l'Académie de Caen

Président du Conseil de l'Université

LOUIS MAIGRON

